M. Smoluchowski

Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen.

 Bald bringen! wo. (100 Sonderabdrücke!)

Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen.

von

M. v. Smoluchowski

Eingelaufen am 8. Sept. 1916.

[76]

[druk. Zeit. f. phys. Chemie 1917 92 S. 129–168

I. Einleitung.

So sehr auch bis heute die Literatur über Koagulation kolloider Lösungen angewachsen ist, sind doch unsere Kenntnisse betreffs des quantitativen Verlaufs, sowie betreffs des Mechanismus ~~damit~~ des Koagulationsprozesses äußerst mangelhaft. Die meisten Forscher begnügen sich mit qualitativen Beobachtungen oder stellen ihre Messungsreihen in Tabellen oder Curvenform*) dar, da die mathematische Wiedergabe derselben auf außergewöhnliche Schwierigkeiten stößt.

In den interessanten Arbeiten**) von ~~H. H. Paine~~, S. Miyazawa, N. Ishizaka, H. Freundlich, J. A. Gann wird allerdings eine ~~mathematische Formulierung der durch Elektrolytzusatz hervorgerufenen Koagulationsvorgänge versucht, indem eine~~ formelmäßige Zusammenfassung des empirischen Versuchsmaterials, sowie eine Aufklärung desselben nach Analogie mit den Gesetzen der chemischen Kinetik angestrebt. ~~und~~ Aber klare Gesetzmäßigkeiten haben sich bisher auf diese Weise nicht ergeben, und wurden sogar gewisse anfangs aufgestellte Gesetzformeln (Paine, Freundlich u. Ishizaka) bei exakterer Prüfung (Freundlich u. Gann) als unhaltbar zurückgenommen.***)

Die Erfolglosigkeit der bisherigen Versuche, auf dem empirisch induktiven Wege zu einem Verständnis der hier geltenden Gesetze zu gelangen, kann man nun als einen Grund auffassen, ~~u~~ einmal ~~auf den~~ den umgekehrten, deduktiven Weg zu betreten und — so gewagt dies auch angesichts der Unkenntnis des inneren Mechanismus der Koagulation scheinen mag — wenigstens gewisse theoretische Leitgedanken auszuarbeiten, welche einen Fingerzeig bei der Bearbeitung dieses Gebietes geben könnten. Im Folgenden

*) Vergl. z. B.: A. Galecki, Z. S. f. anorg. Chem. 74, 174, 1912; Koll. Z. S. 10, 169, 1912; A. Lottermoser, Koll. Z. S. 15, 145, 1914; H. H. Paine, Kolloidchem. Beihefte 4, 24, 1912; Koll. Z. S. 11, 115, 1912;

**) S. Miyazawa, Journ. chem. soc. Tokio 33, 1179, 1210, 1912; N. Ishizaka, Z. S. f. phys. Chem. 83, 97, 1913; H. Freundlich u. N. Ishizaka, ebendort 85, 398, 1913; Koll. Z. S. 12, 230, 1913; J. Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 64, 1916.

***) Siehe Abschnitt VI.

wird ein derartiges theoretisches Schema der Koagulationskinetik entwickelt werden, welches ich*) infolge einer Anregung Prof R. Zsigmondy's ausgearbeitet habe, als derselbe sich im Laufe seiner Untersuchungen über koagulierende Goldlösungen an mich brieflich mit der Frage wandte, ob sich nicht auf Grund einer gewissen, weiterhin zu besprechenden Vorstellungsweise eine mathematische Theorie dieser Erscheinungen entwickeln liesse.

Diese Theorie soll aber natürlich nicht mit einem Schlage eine definitive Aufklärung des ganzen Koagulationsproblems geben, sondern sie bezweckt vorderhand nur eine mathematische Formulierung des der unmittelbaren Beobachtung zugänglichen Mechanismus dieser Erscheinung. Dabei wird in erster Linie der Grenzfall der von Zsigmondy untersuchten „raschen" Koagulation ins Auge gefasst, welcher einer vollständigen Entladung der Kolloidteilchen infolge reichlichen Elektrolytzusatzes entspricht. Es scheint mir aber, dass sich diese Theorie in wenig modifizierter Gestalt auch auf langsame (durch unvollständige Entladung hervorgerufene) Koagulation übertragen lässt, und dass sie ein Mittel bilden dürfte, die komplizierten Vorgänge dieser Art teilweise zu entwirren und die vorher erwähnten experimentellen Untersuchungen theoretisch zu verwerten.

Hiermit kommen wir auf die Frage zurück, warum die empirisch induktive Methode bisher zu keinem rechten Erfolge geführt hat. Ich glaube, dass dies grösstenteils an einem Umstand von prinzipieller Bedeutung liegt: dass in fast allen bisherigen Arbeiten gewisse Grössen, wie Zähigkeit, relative Menge der unter bestimmten Bedingungen in Lösung befindlichen Substanz, Lichtdurchlässigkeit, als Mass der Koagulation betrachtet wurden, während es in Wirklichkeit gar kein exaktes „Mass der Koagulation" gibt, indem letztere sich gar nicht durch eine einzige Variable darstellen lässt. Jene messbaren Grössen hängen in äusserst verwickelter und grösstenteils unbekannter Weise von verschiedenen Variabeln, nämlich sowohl von der Anzahl, wie auch von der Grösse, Gestalt, Struktur der Kolloidteilchen und der sich allmählich bildenden Aggregate ab, und es ist auch nicht möglich umgekehrt aus dem resultierenden Gesamt-Effekt eindeutige Schlüsse auf die Partial-Vorgänge zu ziehen.

Man kann ebensowenig erwarten, einfache und allgemeine Gesetze für jene Grössen zu finden, wie etwa für den Dampfdruck, die Zähigkeit oder die optischen Eigenschaften einer Flüssigkeit, welche aus mehreren, gegenseitig in chemischer Reaktion stehenden Componenten gemischt ist. Einfache Gesetzmässigkeiten bestehen im letzteren Falle nur für die Änderungen der Molekülzahlen; ebenso sind sie bei der Koagulation nur für die Änderungen der Anzahlen von Teilchen bestimmter Gattungen zu erwarten, nicht für die dadurch bewirkten Gesamt-Änderungen gewisser physikalischer Eigenschaften. Von diesem Standpunkt aus wären als rationelles Versuchsmaterial nur direkte, in bestimmten Zeitintervallen vorgenommene Zählungen

*) Die Hauptresultate habe ich in einem von der Wolfskehl Stiftung veranstalteten Vortragszyklus in Göttingen 20-22 Juni mitgeteilt; siehe Phys. Z. S. 17, [illegible] (1916).

der Teilchen (der verschiedenen Kategorien) anzusehen, wie sich solche nach Zsigmondy's Methoden an kolloiden Goldlösungen ausführen lassen.*)

Leider ist die Anwendbarkeit derselben vorderhand auf wenige derartige Fälle beschränkt und mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Nun gelang es aber Zsigmondy in letzter Zeit seine Methoden zu vervollkommnen, worüber er an andrer Stelle ausführlicher berichten wird, und ist zu hoffen, dass in Zukunft auf diese Weise ein umfangreicheres, exakt definiertes Versuchsmaterial erhalten werden wird. Vorläufige, von Zsigmondy gütigst mitgeteilte Messungen sollen auch im Folgenden den ersten Prüfstein für unsere Theorie bilden, und zwar werden wir sehen, dass sie dieselben in befriedigender Weise wiedergibt. Ebenso wird nachgewiesen werden, dass auch die Haupt-Resultate der früheren Arbeiten in ihr eine vollkommene Erklärung finden. Das berechtigt zur Hoffnung, dass sie sich auch bei weiteren derartigen Untersuchungen, wenigstens als vorläufiger Wegweiser nützlich erweisen werde.

II. Physikalische Grundlagen der Koagulationstheorie.

Trotz aller auf diese Untersuchungen verwendeten Mühe mangelt es noch immer an einer klaren Erkenntnis der wirksamen Ursachen, welche Stabilität oder Koagulation bedingen, und es erscheint schwierig zu entscheiden, welche der so verschiedenartigen, von Kolloidforschern verfochtenen Vorstellungen man als Grundlage der theoretischen Behandlung auszuwählen habe. Deshalb müssen wir uns vor Allem über diese Fragen ein Urteil bilden.

Das eine wird heute wohl allgemein anerkannt, dass die koagulierende Wirkung des Elektrolytzusatzes (bei irreversiblen Hydrosolen) auf einem elektrischen Phänomen beruht, welches mit der durch denselben bewirkten, aus elektrosmotischen und kataphoretischen Erscheinungen bekannten Verminderung der Teilchenladung parallel geht und ursächlich eng zusammenhängt.

Hardy,**) welcher diesen Zusammenhang zuerst bemerkte, wollte ihn durch eine Schutzwirkung der elektrischen Doppelschichte der Teilchen erklären, indem das Niedersinken der Teilchen, kataphoretische „Dorn'sche" Ströme erregen müsste, welche der Bewegung entgegenwirken müssten. Zweifellos besteht tatsächlich ein solcher Effekt, doch

*) Ähnliche Zählungen sind zur Darstellung des Koagulationsverlaufes von J. Reitstötter [Ann. d. Phys. 27, 186, (1908)] und insbesondere von A. Galecki [Z. S. f. anorg. Chem. 74, 174, 1912; Koll. Z. S. 10, 169, (1912)] ausgeführt worden. Auf dieselben kommen wir noch in Abschn. IV zurück.

**) W.B. Hardy, Z. S. f. phys. Chem. 33, 385, (1900; Proc. Roy. Soc. 66, 110, 1900.

kommt er praktisch nicht in Betracht*); überhaupt ist die Fällung, auf welche sich diese Theorie bezieht, offenbar nur ein sekundärer Vorgang, die primäre Ursache desselben, ~~das~~ das Zusammenballen der Teilchen, würde aber unerklärt bleiben.

Billiter**) fasst die Koagulation als direkte elektrostatische Anziehungswirkung der Ionen auf die geladenen Teilchen auf. So einfach kann aber der Mechanismus sicher nicht sein, denn da wären die spezifischen Unterschiede in der Wirksamkeit verschiedener Ionen unerklärlich. In Anbetracht der Beweglichkeitsunterschiede müssten sich übrigens die Ionen an die Teilchen anlagern und nicht umgekehrt, und es müssten daselbst elektrische Doppelschichten entstehen — falls solche nicht schon von Anfang an bestanden hätten.

Es ist überhaupt zu betonen, dass man sich die „Teilchenladungen" nicht, wie dies so häufig geschieht, als isolierte elektrostatische Ladungen — nach Art der Ladung von Nebeltröpfchen in Luft — vorstellen darf, da die Teilchen ja in einem elektrolytisch leitenden Medium eingebettet sind. Was man kurz „Teilchenladung" nennt, ist die Ladung der Innenbelegung der elektrischen Doppelschichte, welche aber im Ruhezustande durch die entgegengesetzte Ionenschichte in ihrer Wirkung (nach Aussen hin) kompensiert wird; Bewegungsvorgänge kommen nur unter gleichzeitiger ~~infolge der~~ Verschiebung der beiden Doppelschicht-Belegungen zustande. Angesichts der weitgehenden quantitativen Übereinstimmung der elektrosmotischen und kataphoretischen Erscheinungen mit der Helmholtz'schen Doppelschicht-Theorie, welche eines der wenigen sichergestellten Resultate auf diesem Gebiete bildet, wird man diese Theorie nicht ohne zwingenden Grund verlassen dürfen.

Hiermit ist auch die Unhaltbarkeit der Theorie E. Hatschek's***) nachgewiesen, derzufolge die Stabilität der Kolloide eine Wirkung der elektrostatischen, einfach nach dem ~~Coul~~ Coulomb'schen Gesetze zu berechnenden Abstossung der Teilchenladungen wäre, somit nach Maßgabe ~~der~~ fortschreitender Entladung der Teilchen sich vermindern müsste. Besässe jedes Teilchen einer kolloiden ~~Ölfg~~ Öl-Wasser-Emulsion eine freie Ladung von der Grössenordnung 4.4 · 10^7 elektrost. Einh. — und zwar ohne kompensierende Gegenladung, ~~wie~~ wie Hatschek offenbar annimmt —, so wären in einem

*) Vgl. M. v. Smoluchowski, Krak. Anz. 1903, p. 182; und d. Artikel „Elektrische Endosmose und Strömungsströme" in Graetz's Handbuch d. Elektr. II 2 (1914) p. 420.

**) J. Billiter, Z.S. f. phys. Chem. 45, 307, 1903; 48, 513, 542, 1904; 49, 709, 1904; 51, 129, 167, 1905.

***) E. Hatschek, Koll. Z.S. 9, 159, (1911).

kommt er praktisch nicht in Betracht *). Überhaupt ist die Prüfung, auf welche sich diese Theorie beruht, offenbar nur ein sekundärer Vorgang, die primäre Ursache derselben, das Zusammenhalten der Teilchen, wird aber unerklärt bleiben.

Zeleny**) fasst die Tropfbildung als direkte elektrostatische Anziehung seitens der Form auf die geladenen Teilchen auf. So einfach kann aber der Mechanismus sicher nicht sein, denn da wären die [illegible] Unterschiede in der Wirksamkeit verschiedener Formen unerklärlich. Die Wirksamkeit der Doppelschicht unterschiedlich müssten sich übrigens die Form an die Teilchen anlegen und nicht umgekehrt, und es würden dann erst elektrische Doppelschichten entstehen — falls solche nicht schon von Anfang an bestanden hätten.

Es ist überhaupt zu betonen, dass man sich die „Teilchenladungen“ nicht, wie dies so häufig geschieht, als isolierte elektrostatische Ladungen — nach Art der Ladung von Metallkügelchen in Luft — vorstellen darf, da die Teilchen ja in einem elektrolytisch leitenden Medium eingebettet sind. Was man kurz „Teilchenladung“ nennt ist die Ladung der Innenbelegung der elektrischen Doppelschicht, welche aber im Ruhezustand durch die entgegengesetzte Ionenschicht in ihrer Wirkung (nach außen hin) kompensiert wird; Bewegungsvorgänge kommen nur ~~infolge~~ der Verschiebung der beiden Doppelschicht-Belegungen zustande. Angesichts der weitgehenden quantitativen Übereinstimmung der elektroosmotischen und kataphoretischen Erscheinungen mit der Helmholtz'schen Doppelschicht-Theorie, welche eine der wenigen so durchgeführten Resultate auf diesem Gebiete bildet, wird man diese Theorie nicht ohne zwingenden Grund verlassen dürfen.

Damit ist auch die Unhaltbarkeit der Theorie E. Hatschek's***) nachgewiesen, derzufolge die Stabilität der Kolloide eine Wirkung der elektrostatischen, einfach nach dem Coulomb'schen Gesetze zu berechnenden Abstossung der Teilchenladungen wäre, womit auch die fortschreitende Entladung der Teilchen auch zu [illegible] würde. Besitzt jedes Teilchen einer kolloiden ~~[illegible]~~ Ag-Emulsion eine freie Ladung von der Grössenordnung $4 \cdot 10^{-7}$ elektrost. Einh. — und zwar ohne kompensierende Gegenladung, wie Hatschek offenbar annimmt — so wären in einem

---

*) Vgl. Wo. Ostwald's Grundriss [illegible] 1909, p. 184; und d. Artikel „Elektrische Endosmose und Strömungsströme“ in Graetz's Handbuch d. Elektr. II 2 (1914) p. 420 ff.

**) J. Zeleny E.T.Z., Phys. Rev. 25, 305, 1907; 18, 513, 532, 1904; 19, 309, 1904; 21, 29, 1905

***) E. Hatschek, Koll. Z. 9, 159, 1911.

Trinkglas voll einer derartigen, mäßig konzentrierten Lösung ($3 \cdot 10^{10}$ Teilchen pro cm^3) bereits Ladungen von der Größenordnung 10^6 Einh. vorhanden, welche sämmtliche Teilchen sofort an die Aussenfläche treiben und überhaupt nach Aussen hin ganz kolossale elektrostatische Wirkungen ausüben müssten. ~~[illegible]~~ Hievon ist keine Spur zu bemerken, die Lösung verhält sich im normalen Zustande nach Aussen elektrisch neutral.

Die Annahme elektrostatischer, über den Teilchenabstand hin wirksamer Fernkräfte ist also gewiss unhaltbar und wir müssen Kraftwirkungen annehmen, die erst bei unmittelbarer Annäherung der Teilchen merklich werden.

Nach Bredig*) handelt es sich um eine Erscheinung, welche den Veränderungen der Oberflächenspannung von Quecksilber infolge Polarisation analog ist; die Ursache der Koagulation wären Kapillarkräfte, welche im isoelektrischen Punkt ein Maximum erreichen. Dann müsste daselbst die Koagulationsgeschwindigkeit allerdings am größten sein, aber die Stabilität der Lösungen unterhalb des Schwellenwertes der Elektrolytkonzentration wäre unbegreiflich. Auch fand R. Ellis**) bei Öl-Emulsionen keinerlei Zusammenhang mit der Oberflächenspannung; wenn also auch Kapillarkräfte bei diesen Vorgängen gewiss eine bedeutende Rolle spielen dürften, kann doch der Zusammenhang kein unmittelbarer sein.

Einen anderen Gedanken hat Freundlich***) geäussert. Demgemäß wäre die Koagulation durch zufällige Ladungsasymmetrien und dementsprechende Potentialunterschiede der Teilchen bewirkt, welche beim Zusammenstoß der letzteren ein Durchbrechen der trennenden viskosen Flüssigkeitsschichte begünstigen sollten, ähnlich wie ~~[illegible]~~ (nach Versuchen von Lord Rayleigh und Kaiser) die Vereinigung von Wasserstrahlen, Tröpfchen, Seifenblasen u. dgl. durch Anlegung relativ geringer Potentialunterschiede beschleunigt wird.

Die Ursache des letzteren Vorganges ist ~~aber~~ offenbar in der Ansammlung sehr bedeutender entgegengesetzter Ladungen an den beiden Belegungen der dünnen trennenden Luftschichte zu suchen, welche erhebliche, (das Durchbrechen der letzteren beschleunigende) Druckkräfte hervorrufen kann. ~~[illegible]~~ Analoge aussehende Wirkungen wären also erst zu erwarten, sobald die zufälligen Asymmetrien einen Vorzeichenwechsel der Ladungen bedingen würden, d.i. in der unmittelbaren Nähe des isoelektrischen Punktes, während nach Powis z.B. ~~[illegible]~~ Ölemulsionen schon dann zu koagulieren beginnen, wenn die Potential-

*) G. Bredig, Anorg. Fermente 1901.

**) Ridsdale Ellis, Z.S. f. phys. Chem. 78, 321, 1911. (Z.S. f. phys. Chem. 73, 385, 1910.)

***) H. Freundlich, Kapillarchemie 1909, p. 261, 347; In etwas anderer Weise hat H. Paine diesen Gedanken aufgenommen: Koll. Z.S. 11, 119, 1912. Siehe auch H. Freundlich u. N. Ishizaka Koll. Z.S. 12, 235, 1913.

Rauchgas voll einer derartigen, relativ konzentrierten Lösung (3.10^{10} Teilchen pro cm³) bereits Ladungen von der Größenordnung 10^{-7} [illegible], welche zurückbleibende Teilchen sofort an die benachbarten Teilchen und überhaupt nach außen hin ganz bedeutende elektrostatische Wirkungen ausüben müssten. [illegible] Hiervon ist keine Spur zu bemerken, die Lösung verhält sich im normalen Zustande nach außen elektrisch neutral.

Die Annahme elektrostatischer, über den Teilchenabstand hin wirkender Fernkräfte ist also gewiss unhaltbar und wir müssen Kraftwirkungen annehmen, die erst bei unmittelbarer Annäherung der Teilchen merklich werden.

Nach Donnan*) handelt es sich um eine Erscheinung, welche den Veränderungen der Oberflächenspannung von Quecksilber infolge Polarisation analog ist; die Ursache der Koagulation seien Kapillarkräfte, welche im isoelektrischen Punkt ein Maximum erreichen. Dann müsste doch die Koagulationsgeschwindigkeit allmählich am größten sein, da die Stabilität der Lösungen unterhalb des Schwellenwertes der Elektrolytkonzentration sehr verschieden ist. Auch fand R. Ellis**) bei Ölemulsionen keinerlei Übereinstimmung mit der Oberflächenspannung; wenn also auch Kapillarkräfte bei diesen Vorgängen gewiss eine bedeutende Rolle spielen dürften, kann doch der Übereinstimmung kein unmittelbarer sein.

Einen anderen Gedanken hat Freundlich***) geäußert. Demgemäß erfolgt die Koagulation durch zufällige Ladungsasymmetrien und den entsprechenden Potentialunterschied der Teilchen bewirkt, welche beim Zusammenstoß der letzteren ein Durchbrechen der trennenden dielektrischen Flüssigkeitsschicht begünstigen sollten, ähnlich wie [illegible] (nach Versuchen von Lord Rayleigh und Kaiser) die Vereinigung von Wassertropfen, Tröpfchen, Seifenblasen u. dgl. durch Anlegung relativ geringer Potentialunterschiede beschleunigt wird.

Die Ursache des letzteren Vorganges ist aber offenbar in der Ansammlung an den Berührungsstellen entgegengesetzter Ladungen zu suchen, bei deren Anziehung der dünnen (das Durchbrechen der letzteren Flüssigkeitsschicht) trennenden Luftschichte zu suchen, welche elektrostatische Druckkräfte hervorrufen kann. [illegible] Analoge anziehende Wirkungen wären aber erst zu erwarten, wenn die zufällige Asymmetrie einen Unterschied der Ladungen bedingen würde, d.h. in der unmittelbaren Nähe des isoelektrischen Punktes, während nach Powis [illegible] schon beim Koagulieren beginnen, wenn das Potential

---

*) F. G. Donnan, [illegible], 1901.

**) Richard Ellis, Z. f. phys. Chem. 78, 321, 1911. (Z. f. phys. Chem. [illegible] 1915)

***) H. Freundlich, Kapillarchemie 1909, p. 261, 347. [illegible] Koll. Z. 11, 149, 1912. [illegible] H. Freundlich u. N. Ishizaka, Koll. Z. 12, 230, 1913.

differenz der Doppelschichte noch 0·03 Volt beträgt, also in Bezug auf den Normalwert 0·046 Volt sich nur um ein Drittel vermindert hat.*) Unterschiede in der Ladungsgröße bedingen ja an und für sich durchaus keine Vereinigungstendenz, solange das Vorzeichen dasselbe ist, ebenso wie zwischen ein- und mehrwertigen Kationen nicht das mindeste Bestreben einer Vereinigung besteht.

Außerdem scheint mir, dass der (dissipative) Zähigkeitswiderstand der trennenden Flüssigkeitsschichte, welcher in den vorher genannten Erscheinungen zu Tage tritt, nur bei kinetischen ~~Erscheinungen~~ Vorgängen eine Rolle spielen, nicht aber für die Bedingungen eines statischen Gleichgewichtes**) maßgebend sein kann, wie solches wenigstens bei den reversiblen Kolloiden (z. B. Sven Odén's Schwefellösungen) zweifellos besteht. Stabilität und Koagulationsfähigkeit kann also nichts damit zu tun haben.

Die einfachste Annahme wäre vielleicht, dass sich die Teilchen bei genügender Annäherung infolge der Kapillarkräfte anziehen; dass aber eine Vereinigung unter normalen Umständen nicht eintritt, wäre auf eine Schutzwirkung der elektrischen Doppelschichte zurückzuführen, welche man sich nach Art eines Gummipolsters vorstellen kann. Der Elektrolytzusatz tritt infolge der von Freundlich nachgewiesenen Ionenadsorption eine teilweise oder völlige Entladung der Doppelschichte ein, welche deren Schutzwirkung herabsetzt, so dass dieselbe von einem gewissen Konzentrationsverhältnis an nicht mehr genügt, das Zusammenstoßen und Aneinanderhaften der Teilchen zu verhindern.

Bei Gummigutt-lösungen haben Costantin und Perrin***) in ganz exakter Weise nachgewiesen, dass deren Teilchen (Radius 0·33 μ) unter normalen Umständen mit einer Abstoßungssphäre von der Größenordnung des 1·7 fachen Teilchenradius umgeben sind. Es ist zu erwarten, dass diese sich bei Elektrolytzusatz verkleinern und schließlich einer Anziehungssphäre Platz machen wird. Wird nämlich die Gummiguttlösung schwach angesäuert (beiläufig 0·01-norm.), so bleiben die Teilchen an der Glaswand haften, sobald sie an dieselbe stoßen; wird sie stärker angesäuert, so vereinigen sie sich auch untereinander zu Aggregaten, sobald sie in Berührung geraten. Die „Adagulation" an der Glaswand, welche

---

*) F. Powis, Zs. f. phys. Chem. 89, 186, 1914.

**) Die Zähigkeit wirkt nicht nur der Annäherung zweier Teilchen entgegen sondern ebenso auch deren Entfernung.

***) J. Perrin, C. R. 158, 1168, 1914; R. Costantin, C. R. 158, 1171, 1341, 1914.

differenz der Doppelschichte noch 0·03 Volt beträgt, also in Bezug auf den Normalwert 0·46 Volt nur um ~~1/3~~ ein Drittel vermindert hat.*) Wasserstoff in der Ladungssphäre [illegible] und für sich dass es an keine Veränderung [illegible], [illegible] des Teilchen [illegible] ist, ebenso wie [illegible] und nicht [illegible] nicht dass [illegible] Ansätze eine Vereinigung bewirkt.

Andrerseits scheint mir, dass die Löslichkeit (Adsorption) während die Summe der Flüssigkeitsschichte, ~~[illegible]~~ welche in den vorher genannten Bedingungen im Spiel tritt, nur bei kinetischen ~~[illegible]~~ Vorgängen eine Rolle spielen, ~~[illegible]~~ nicht aber für die Bedingungen eines statischen Gleichgewichtes maßgebend sein kann,**) wie solche [illegible] bei den neueren Versuchen (z. B. von Odén's Schwefelsolen) [illegible] besteht. Stabilität und Adsorptionsfähigkeit kann also nicht [illegible]

Die einfachste Annahme wäre vielleicht, dass sich die Teilchen bei genügender ~~[illegible]~~ Annäherung infolge der Kapillarkräfte anziehen; dass aber eine Vereinigung unter normalen Umständen nicht eintritt, wie auf eine Schutzwirkung der elektrischen Doppelschichte zurückzuführen, welche man sich nach Art eines [illegible] vorstellen kann. Der Elektrolytzusatz bewirkt infolge der von Freundlich nachgewiesenen Ionenadsorption eine teilweise oder völlige Entladung der Doppelschichte ein, welche deren Schutzwirkung herabsetzt, so dass dieselbe von einem gewissen Konzentration [illegible] an nicht mehr genügt, die Kapillarattraktion und [illegible] der Teilchen zu verhindern.

Die [illegible]-Messungen haben Costantin und Perrin***) in ganz exakter Weise nachgewiesen, dass diese Teilchen (Radius ~~[illegible]~~ 0·33 μ) unter normalen Umständen mit einer Adsorptionssphäre von der Größenordnung des 1/7 fachen Teilchenradius umgeben sind. Es ist zu erwarten, dass diese sich bei Elektrolytzusatz verkleinern und schließlich einer [illegible] Platz machen wird. Wird nämlich die [illegible] [illegible] (beiläufig 0·01 mm), so bleiben die Teilchen an der Glaswand haften, sobald sie an dieselbe stoßen; sind sie stärker angenähert so vereinigen sie sich auch untereinander zu Aggregaten, sobald sie in Berührung geraten. Die „Adsorption" an der Glaswand, ~~[illegible]~~ welche

---

**) Die Löslichkeit wirkt nicht nur der Annäherung zweier Teilchen entgegen, sondern ebenso auch deren Entfernung.

***) J. Perrin, C. R. 158, 1168, 1914; R. Costantin, C. R. 158, 1171, 1341, 1914.

*) F. Perrin, Zs. f. phys. Chem. 89, 186, 1914.

von L. Brillouin*) zum Nachweis der Diffusion benützt worden ist, halte ich für einen der Koagulation genau entsprechenden eindimensionalen Vorgang.

Bei alledem kommt natürlich ausser jenen Kraftwirkungen noch ein dritter Faktor in Betracht, welcher einerseits ein Zusammenstossen der Teilchen bewirkt, andererseits aber deren dauernder Vereinigung entgegenwirkt, nämlich die molekulare Agitation, die sich unter Anderem als Brown'sche Bewegung kundgibt. Doch ist dieser Faktor, wie die statistische Mechanik lehrt, eine konstante (d. h. bei einem bestimmten Kolloid nur von der Temperatur, aber sonst von keinen anderen Umständen abhängige) Grösse, welche somit für die durch Elektrolytzusatz hervorgerufene Koagulationstendenz nicht verantwortlich gemacht werden kann.

Es ist übrigens durch Svedberg's Messungen**) direkt experimentell nachgewiesen worden, dass die Intensität der Brown'schen Bewegung durch Elektrolytzusatz nicht beeinflusst wird. Sie ändert sich erst sekundär, entsprechend dem durch die Koagulation hervorgerufenen Grössenwachstum der zur Beobachtung gelangenden Teilchen. Damit ist auch die Unhaltbarkeit jener Theorien erwiesen, welche die Koagulation auf Änderungen der Brown'schen Bewegung zurückführen. Dies bezieht sich auch auf N. Pappadà's Überlegungen***), denen zufolge die Stösse der diffundierenden Ionen eine Hemmung der Brown'schen Bewegung und hiedurch die Koagulation hervorrufen sollten. Dass, wie Pappadà gefunden hat, die Wirksamkeit der einwertigen anorganischen Ionen parallel geht mit ihrer Wanderungsgeschwindigkeit, ist gewiss eine sehr interessante Tatsache, aber sie beweist nichts für jene, überhaupt etwas unklare Theorie; die Molekularkinetik lehrt ja bekanntlich, dass die kinetische Energie aller Anionen, Kationen und neutralen Moleküle gleich gross ist und die Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeiten beruhen auf einem ganz anderen Umstand: den Grössenunterschieden der Ionen (sammt Wasserhüllen) und ihrem verschiedenen Bewegungswiderstand.

Unsere bisherigen Ausführungen dürften genügen, um die Grundannahme****) der im Folgenden darzulegenden Theorie plausibel zu machen. Handelt es sich nämlich

*) L. Brillouin, Ann. chim. phys. 27, 412, 1912. Vergl. auch M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. 124, 263, 1915 und den eingangs erwähnten Göttinger Bericht. **) The Svedberg, D. Existenz d. Moleküle, 1912, p. 105.

***) Siehe z. B. N. Pappadà, Koll. Z. S. 9, 265, 1911.

****) Wie erwähnt, wurde mir dieselbe zuerst brieflich von R. Zsigmondy vorgeschlagen; ich schloss mich diesem Gedanken bereitwilligst an, da er ganz meinen eigenen Anschauungen entspricht und eine nur wenig Hypothetisches enthaltende Umschreibung der Tatsachen zu sein scheint.

um die bei vollständiger Teilchenentladung eintretende Koagulation, so wollen wir annehmen, dass ein jedes Teilchen von einer gewissen Anziehungssphäre umgeben wird, so dass ein zweites Teilchen seine Brown'schen Bewegungen ungestört ausführt, solange es sich ausserhalb jenes Bereiches befindet, aber sich ~~sofort~~ für immer mit jenem vereinigt, sobald es in seinen Bereich gerät. Es werden also die zweifellos kontinuierlichen Übergänge durch einen diskontinuierlichen Sprung ersetzt; voraussichtlich dürfte dies keine erheblichen Abweichungen nach sich ziehen, während es andererseits die mathematischen Überlegungen sehr vereinfacht, da es dann nicht mehr auf Grösse und Verteilung der Kräfte, sondern nur auf die Grösse des Attraktionsbereiches ankommt.

Das Problem des inneren Mechanismus der Attraktionskräfte, die Fragen, inwieweit sie kapillarer oder elektrischer Natur sind, wie sie mit der Adsorption der Ionen zusammenhängen u.s.w., werden also hierbei gar nicht berührt. Ihre Lösung bleibt weiterer experimenteller Arbeit und einer zukünftigen Theorie der elektrischen Doppelschichten vorbehalten. Es wird also eine in gewissem Sinne provisorische Theorie formuliert, die nur einen ersten Schritt zur endgültigen Lösung bildet, aber darum nicht weniger berechtigt ist. Ganz ähnlich reden wir ja in der Gastheorie von Molekül- und Atomradien und benützen diese Begriffe mit Vorteil, obwohl Moleküle und Atome gewiss keine Kugeln sondern komplizierte, aus Elektronen und „Kernen" aufgebaute Gebilde sind.

III. Mathematische Theorie der raschen Koagulation.

Die Theorie der bei vollständiger Entladung*) der Doppelschicht eintretenden, kurz gesagt „raschen", Koagulation soll im Folgenden unter der Annahme näher ausgebaut werden, dass es sich um eine kolloide Lösung handelt, die ursprünglich aus lauter gleichgrossen, kugelförmigen Teilchen besteht, deren Anzahl pro Volumeneinheit mit ν_0 bezeichnet werde. Infolge des Elektrolytzusatzes, welcher möglichst momentan und gleichförmig in der ganzen Flüssigkeit erfolgen soll, ist im Zeitpunkt $t=0$ ein jedes Teilchen mit einer Anziehungssphäre vom Radius R versehen worden. Es wird von nun an seine Brown'schen Molekularbewegungen nur bis zu dem Zeitpunkt ungestört in normaler Weise ausführen, wo — eben in Folge jener Bewegungen — der Mittelpunkt eines andern Teilchens in seine Anziehungssphäre gelangt. Von diesem Moment an soll das betreffende Paar infolge Zusammenlagerung ein unteilbares Ganze bilden, welches seine Brown'schen Bewegungen mit einer der Vergrösserung des Volums entsprechenden, verminderten

*) Experimentell ist dieser Grenzfall durch die im Abschn. IV auseinandergesetzten Merkmale charakterisiert.

Geschwindigkeit fortsetzt. Durch Angliederung eines weiteren Primärteilchens an das Doppelteilchen kann mit der Zeit ein dreifaches, durch Vereinigung zweier doppelter oder eines dreifachen und eines einfachen ein vierfaches Teilchen entstehen, und in dieser Weise ~~wird~~ würde der Koagulationsprozess fortschreiten, bis sich ~~alle~~ die ganze ~~suspendierte~~ zerteilte Substanz in eine zusammenhängende Masse verwandelt hat,*) wenn nicht vorher durch die Schwerkraft eine Sedimentation der Aggregate herbeigeführt würde.

Die zu lösende mathematische Aufgabe besteht in der Berechnung der Zahlen $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \ldots$ der zur Zeit t existierenden einfachen, doppelten, dreifachen ... Teilchen, auf Grund der Angabe der Grössen, welche das ganze System charakterisieren, nämlich der ursprünglichen Anzahl ν_0, der Grösse des Wirkungsradius R und der Geschwindigkeitskonstante D der Brown'schen Bewegung.

Gewisse Schlüsse lassen sich nun ohne spezielle Berechnung, allein auf Grund der Tatsache ziehen, dass der Koagulationsverlauf eine Funktion jener drei Grössen sein soll. Aus dem Schema der Dimensionen: $\nu_0 \sim l^{-3}$; $R \sim l$; $D \sim l^2 t^{-1}$; ersieht man nämlich, dass die Grösse D die einzige ist, welche mit dem Zeitmasstab zusammenhängt. ~~Somit muss der~~ Da der letztere keinen Einfluss haben kann auf den absoluten Koagulationsverlauf, so muss dieser notwendigerweise eine bloss Funktion des Produktes (Dt) sein. Infolgedessen muss die — bei gegebenem ν_0 und R — zur Erreichung eines gewissen Stadiums der Koagulation erforderliche Zeitdauer umgekehrt proportional der Diffusionskonstante D sein.

Hiermit lässt sich auch der Einfluss der Temperatur abschätzen, falls man annimmt, was ~~auch recht wahrscheinlich ist, d~~ die experimentellen Resultate betreffs der Grösse R (Vergl. d. nächsten Abschnitt) nahelegen, dass der Wirkungsradius R von der Temperatur unabhängig ist. Es sollte dann die Koagulationszeit mit Rücksicht auf die Formel**)

$$D = \frac{H\Theta}{N}\frac{1}{6\pi\mu a} \qquad \text{---} (1)$$

~~von der~~ proportional dem Verhältnis $\frac{\mu}{\Theta}$ variieren. Sie wäre also bei Temperaturänderung ungefähr proportional der Zähigkeit des Mediums, was in Übereinstimmung steht mit einigen von Zsigmondy diesbezüglich ausgeführten vorläufigen Versuchen.

Indem wir ~~Wir~~ nun ~~die~~ zur wirklichen Berechnung übergehen, wollen wir zuerst eine vereinfachte Aufgabe betrachten, indem wir uns vorstellen, eines der Teilchen werde festgehalten und nur dieses besitze eine Attraktionssphäre, während die übrigen Teilchen untereinander gar nicht koagulieren

---

*) Falls man nämlich die Schwerkraft nicht berücksichtigt, welche in Wirklichkeit eine Fällung (Sedimentation) bewirken würde.

**) Ausnahmsweise möge in dieser Arbeit die absolute Temperatur mit Θ bezeichnet werden, um die Zweideutigkeit mit der Koagulationszeit zu vermeiden.

Wie gross ist unter diesen Umständen die Wahrscheinlichkeit, dass bis zur Zeit t ein Teilchen sich an das hervorgehobene angelagert habe? 10

Diese Frage lässt sich am einfachsten auf Grund der Äquivalenz der Brown'schen Molekularbewegung und des Diffusions-Mechanismus lösen.*) Der Vorgang, welchen man Diffusion nennt, ist nämlich im Grunde einfach der resultierende Gesamteffekt der Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen. Ein jedes bewegt sich, unabhängig von den übrigen, nach Maßgabe der ~~Wahrscheinlichkeits~~ Verteilungs-Formel:

$$W_{(x)}\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\, dx \qquad \text{--- (2)}$$

welche angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein vom Nullpunkt ausgehendes Teilchen in der Zeit t eine Abszisse x ... x+dx erreicht, und es lässt sich mathematisch leicht nachweisen, dass diese Bewegungen durchschnittlich zu einer Ausgleichung der Konzentrationsunterschiede führen, welche vollständig in Übereinstimmung mit der üblichen Diffusionstheorie erfolgt.

Dabei erweist sich der Koeffizient D, welcher auch in der bekannten Gleichung für das durchschnittliche Verschiebungsquadrat auftritt:

$$\overline{x^2} = 2Dt \qquad \text{--- (3)}$$

als identisch mit dem Diffusionskoeffizienten des Teilchenschwarms; sein Wert ist im Falle kugelförmiger Teilchen durch die Einstein'sche Formel (1) bestimmt, von der wir später noch Gebrauch machen werden.

Die Voraussetzung, dass die Kugelfläche vom Radius R jedes ankommende Teilchen festhalte, können wir offenbar durch die Annahme ersetzen, dass sie vollkommen „adsorbirend" wirke, d.h. dass an der Kugelfläche R fortwährend die Konzentration Null aufrecht erhalten werde. Es entsteht infolgedessen ein Konzentrationsgefälle in der Umgebung der Kugel, und die im Zeitraum t ... t+dt durch die Oberfläche der letzteren hindurchdiffundierende Substanz entspricht genau der durchschnittlichen Anzahl der Teilchen, welche infolge ihrer Brown'schen Bewegungen in jenem Zeitraum an die Kugel stoßen und adsorbiert werden.

Allerdings gilt die Äquivalenz dieser zwei Größen nur, solange diese „durchschnittliche Anzahl" sehr klein ist im Verhältnis zur Einheit, da sonst ~~auch~~ die Möglichkeit einer gleichzeitigen Adsorption mehrerer Teilchen in Betracht käme, welche infolge der gegenseitigen Behinderung derselben anders verlaufen müsste. Sicher ist die Äquivalenz gültig, falls die Anzahl ν_0 genügend klein ist; daher nehmen wir vorderhand an, es handle sich um die Wahrscheinlichkeit der Adsorption eines einzigen, irgendwo innerhalb des äußerst großen Volums V vorhandenen Teilchens.

*) Diesbezügliche Einzelheiten in den eingangs erwähnten Göttinger Vorträgen.

Nun ist vor Allem die Aufgabe zu lösen, die Verteilung einer Substanz zu bestimmen, welche ursprünglich den unendlichen Raum gleichmäßig erfüllt (Anfangs-Konzentration c), vom Moment $t=0$ angefangen aber gegen die Kugelfläche $r=R$ diffundiert, woselbst von jenem Zeitpunkt an die Konzentration $u=0$ aufrecht erhalten wird.

Die Diffusionsgleichung nimmt infolge der Kugel-Symmetrie die Gestalt an:

$$\frac{\partial(ru)}{\partial t} = D\frac{\partial^2(ru)}{\partial r^2} \qquad \text{----(4)}$$

und diese Gleichung wird durch die Funktion:

$$u = c\left[1-\frac{R}{r}+\frac{2R}{r\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2}dz\right] \qquad \text{----(5)}$$

erfüllt, welche gleichzeitig auch unseren Anfangs- und Grenzbedingungen

1). $u=c$ für $t=0$, $r>R$

2). $u=0$ für $r=R$, $t>0$

Genüge leistet.

Daraus ergibt sich die im Zeitraum $t \dots t+dt$ an die ~~Menge~~ ~~Flächeneinheit der~~ Kugel R andiffundierende Menge*):

$$J\,dt = 4\pi D R^2 \frac{\partial u}{\partial r}\Big|_R dt = 4\pi DRc\left[1+\frac{R}{\sqrt{\pi D t}}\right]dt \qquad \text{----(6)}$$

und die gesammte bis zur Zeit t eingeströmte Menge:

$$M=\int_0^t J\,dt = 4\pi DRc\left[t+\frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right] \qquad \text{---(7)}$$

Im Sinne des vorher Gesagten beträgt also die Wahrscheinlichkeit, dass ein gewisses, im Raum V irgendwo vorhandenes Teilchen sich bis zum Zeitpunkt t an die Kugel angelagert habe (für $c=\frac{1}{V}$):

$$W_t = \frac{4\pi DR}{V}\left[t+\frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right] \qquad \text{----(8)}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass es in den Bereich R nicht eingetreten sei, ist natürlich: $U = 1-W$, und wenn im Ganzen n Teilchen im Raume V vorhanden waren, welche sich unabhängig voneinander bewegten, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass bis zum Zeitpunkt t kein einziges von ihnen in den Bereich R gelangt sei, offenbar gleich: $(1-W)^n$, was sich für kleine W und große n ersetzen lässt durch: e^{-nW}. Da nun $\frac{n}{V}$ gleich der Teilchenzahl pro Volumeneinheit ν_0 ist, erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit, dass ~~bis~~ in jener Zeit keine Anlagerung eingetreten sei:

$$U_t = e^{-4\pi DR\nu_0\left[t+\frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right]} \qquad \text{---(9)}$$

Behufs Vereinfachung der Rechnungen wollen wir in diesen Ausdrücken von nun an das

*) Diese Formel ermöglicht eine Behandlung mancher anderer analoger Fälle; sie gilt beispielsweise für die Wasserdampfmenge, welche sich an einem unter den Sättigungspunkt abgekühlten Wassertröpfchen niederschlägt.

zweite Glied der Klammer weglassen, indem wir annehmen, dass wir den Koagulationsverlauf in solchen Zeitpunkten studieren, wo die Bedingung $t \gg \frac{R^2}{D}$ erfüllt ist. In den später zu besprechenden Versuchen Zsigmondy's beträgt die Länge des hierdurch ausgeschlossenen Anfangsstadiums ca. 10^{-3} bis 10^{-4} Sekunden, was die praktische Bedeutungslosigkeit*) jenes Zusatzgliedes illustriert. Dadurch werden alle Überlegungen erheblich vereinfacht, indem nach (6) zu schliessen ist, dass die Wahrscheinlichkeit w einer Anlagerung (pro Zeiteinheit) an die Kugel R konstant ist und gegeben wird durch das Produkt aus $4\pi DR$ und der in ihrer weiteren Umgebung (eigentlich für $r=\infty$) herrschenden Teilchenzahl ν_0 pro Volumeinheit:

$$w = 4\pi DR\nu_0 \qquad \text{---} (10)$$

Würden wir nun anstatt eines einzigen hervorgehobenen Teilchens eine Anzahl ν_0 derartiger, als Kondensationskerne wirksamer Teilchen ins Auge fassen (welche sich aber gegenseitig nicht beeinflussen dürften, also in relativ grossen Entfernungen voneinander sein müssten), so wäre zu schliessen, dass zur Zeit t die Anzahl der darunter noch frei gebliebenen einfachen Primärteilchen ν_1 beträgt:

$$\nu_1 = \nu_0 e^{-4\pi DR\nu_0 t} \qquad \text{----} (11)$$

und die Anzahl der im Zeitraum dt stattfindenden Anlagerungen wäre:

$$-d\nu_1 = 4\pi DR\nu_0\nu_1\, dt$$

d.h. die prozentuelle Abnahme der Zahl der einfachen Teilchen**) wäre gegeben durch

$$-\frac{d\nu_1}{\nu_1} = 4\pi DR\nu_0\, dt \qquad \text{---} (12)$$

Letzteres ist also die Anzahl der an ein Primärteilchen durchschnittlich im Zeitraum dt anstossenden Teilchen, falls man voraussetzt, dass jenes Primärteilchen festgehalten wird, und dass in seiner weiteren Umgebung die anfänglich gegebene

---

*) Die Vernachlässigung des Zusatzgliedes ist offenbar auch für Fälle gestattet, wo die Zahl ν_0 zeitlich variabel ist, falls nur die Änderung von ν_0 genügend langsam erfolgt, d.h. falls sie gering ist innerhalb der Zeitdauer R^2/D. Im Folgenden wird davon stillschweigend Gebrauch gemacht; es erfordert dies, dass die (reziproke) Koagulationszeit $\frac{1}{T} = 4\pi DR\nu_0$ (sehr klein) sei im Vergleich zu $\frac{D}{R^2}$, was darauf hinauskommt, dass $4\pi R^3\nu_0 \ll 1$ sei, eine Bedingung, die höchstens für äusserst konzentrierte Lösungen ungültig sein dürfte.

**) Hiermit ist die vorher berührte Schwierigkeit beseitigt, welche die Möglichkeit mehrfacher Anlagerungen betraf. Es wäre tatsächlich – in Übereinstimmung mit dem Früheren – nicht genau richtig, die Wahrscheinlichkeit w für eine Anlagerung an ein Teilchen schlechtweg allgemein gleich $4\pi DR\nu_0$ (Gleichung 10) zu setzen, da die Äquivalenz des Anlagerungsprozesses und des Diffusionsprozesses im Falle mehrfacher Anlagerungen gestört ist. Es besteht aber vollständige Äquivalenz für jene Kondensationskerne ν_1, welche bis zum gegebenen Momente noch keine Anlagerung erfahren haben, und das gibt gerade jene Wahrscheinlichkeit, die uns interessiert, wenn es sich um die Verminderung der Zahl der Primärteilchen handelt. Mit anderen Worten: Die Formel (10) ist genau richtig, wenn man sie auf das Stattfinden einer erstmaligen Anlagerung an das hervorgehobene Teilchen bezieht.

Teilchenzahl ν_0 aufrecht erhalten wird.

Man könnte nun versuchen, daraus in einfacher Weise die wirkliche Veränderungsgeschwindigkeit der Zahl der Primärteilchen zu bestimmen, indem man die allmähliche Abnahme derselben in dem Ausdrucke auf der rechten Seite der Gleichung (12) berücksichtigt, d. h. indem man ν_0 durch ν_1 ersetzt. Auf diese Weise würde die charakteristische Reaktionsgleichung zweiter Ordnung) resultiren:

$$\frac{1}{\nu_1^2}\frac{d\nu_1}{dt} = -4\pi DR \qquad \text{--- (13)}$$

welche das Integral ergäbe:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{1+4\pi DR\nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1+\frac{t}{T}} \qquad \text{--- (14)}$$

Der zeitliche Verlauf würde also in sehr einfacher Weise von einem einzigen Koeffizienten

$$T = \frac{1}{4\pi DR\nu_0} \qquad \text{--- (15)}$$

abhängen, welchen wir fortan kurz als „Koagulationszeit" bezeichnen werden.

An dieser Rechnung sind aber noch zwei wesentliche Verbesserungen anzubringen, und zwar mit Rücksicht auf:

1) die Eigenbewegung des hervorgehobenen Teilchens,

2). den koagulirenden Einfluss der mehrfachen Teilchen.

Da das augenblicklich in Betracht gezogene Teilchen nicht unbeweglich ist, sondern seine Brown'schen Bewegungen in ganz analoger Weise ausführt wie die übrigen Teilchen, muss man bei Verlegung des Koordinaten-Anfangspunktes (in seinen Mittelpunkt) die übrigen Teilchen die wirklichen Relativbewegungen ausführen lassen.

Nun kann man leicht nachweisen, dass die relative Bewegung zweier Teilchen, welche unabhängig von einander Brown'sche Molekularbewegungen nach Maßgabe der Diffusionskonstanten D_1, D_2 ausführen, wiederum eine Brown'sche Molekularbewegung ist, und zwar eine solche, die durch eine Diffusionskonstante D_1+D_2 charakterisiert ist. Denn die Wahrscheinlichkeit, dass die nach Ablauf der Zeit t erreichte Verschiebung aus der Ruhelage $\xi \ldots \xi+d\xi$ betrage, resultirt als Produkt der von einander unabhängigen Wahrscheinlichkeiten, dass ein Teilchen sich um x, das andere um $\xi+x$ verschoben habe, welche sich laut Gleichung (2) darstellt, als:

$$W(\xi)\,d\xi = \int_{x=-\infty}^{+\infty} W(x)\,dx\; W(\xi+x)\,d\xi = \frac{d\xi}{2\pi t\sqrt{D_1D_2}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4D_2t}-\frac{(\xi+x)^2}{4D_1t}}\,dx = \frac{e^{-\frac{\xi^2}{4(D_1+D_2)t}}}{2\sqrt{\pi(D_1+D_2)}}\,d\xi \qquad \text{-- (16)}$$

Für die Relativbewegung gilt also dieselbe Formel (2), wie für die absolute Bewegung, aber mit einem Koeffizienten D_1+D_2 anstatt D. Handelt es sich, wie im vorliegenden Falle, um gleichartige Teilchen, so ist $D_1 = D_2$ und die Berücksichtigung der beiderseitigen Bewegungen muss also den Koeffizienten D auf das Doppelte erhöhen.

13

Teilchenzahl ν aufgelöst erhalten wird.

Man könnte nun vermuten, daß man in einfacher Weise die wirkliche Verminderungsgeschwindigkeit am Ende der Primärteilchen zu bestimmen, wenn man die allmähliche Abnahme derselben in dem ... auf der rechten Seite der Gleichung (12) berücksichtigt, d. h. wenn man ν_0 durch ν ersetzt. Auf diese Weise erhält die charakteristische Koagulationsgleichung zweiter Ordnung ~~[illegible]~~ Gestalt:

$$\frac{1}{\nu^2}\frac{d\nu}{dt} = -4\pi D R \quad \text{---} (13)$$

welche das Integral ergibt:

$$\nu = \frac{\nu_0}{1+4\pi D R \nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1+\frac{t}{T}} \quad \text{---} (14)$$

Der zeitliche Verlauf wird also in sehr einfacher Weise von einem einzigen Parameter

$$T = \frac{1}{4\pi D R \nu_0} \quad \text{---} (15)$$

abhängen, welchen wir später ~~als~~ kurz als „Koagulationszeit" bezeichnen werden.

In dieser ~~[illegible]~~ Rechnung sind aber noch zwei wesentliche Vereinfachungen enthalten und zwar mit Rücksicht auf:

1) die Eigenbewegung des bevorzugten zentralen Teilchens,

2) die Koagulation zwischen den mehrfachen Teilchen.

Da das ursprünglich als im Ruhe gedachte zentrale Teilchen nicht unbeweglich ist, so wird es eine Brown'sche Bewegung in ganz analoger Weise ausführen wie die übrigen Teilchen, wenn man bei Festlegung des Koordinaten-Anfangspunktes in dieses Teilchen die übrigen Teilchen die relativen Relativbewegungen ausführen lassen kann.

Nun kann man leicht nachweisen, daß die relative ~~[illegible]~~ Bewegung zweier Teilchen, welche unabhängig von einander die Brown'schen ~~[illegible]~~ Molekularbewegungen nach Maßgabe der Diffusionskonstanten D_1, D_2 ausführen, wiederum eine Brown'sche Molekularbewegung ist und zwar eine solche, die durch eine Diffusionskonstante D_1+D_2 charakterisiert ist. Denn die Wahrscheinlichkeit, daß die nach Ablauf der Zeit t erfolgte Verschiebung aus der Ruhelage ξ in $\xi+d\xi$ beträgt, resultiert als Produkt der von einander unabhängigen Wahrscheinlichkeiten, daß ein Teilchen sich um x, das andere um $\xi+x$ verschoben habe, welche man laut Gleichung (2) darstellt, gibt:

$$W(\xi)d\xi = \int_{x=-\infty}^{+\infty} W(x)\,dx\, W(\xi+x)\,d\xi = \frac{d\xi}{2\pi t\sqrt{D_1D_2}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4D_1t}-\frac{(\xi+x)^2}{4D_2t}}\,dx = \frac{e^{-\frac{\xi^2}{4(D_1+D_2)t}}}{2\sqrt{\pi(D_1+D_2)t}}\,d\xi \quad (16)$$

Für die Relativbewegung gilt also dieselbe Formel (2) wie für die absolute Bewegung, aber mit einem Koeffizienten D_1+D_2 anstatt D. Handelt es sich, wie im vorliegenden Falle, um gleichartige Teilchen, so ist $D_1=D_2$, und die Berücksichtigung der ~~[illegible]~~ beiderseitigen Bewegungen muss also den Koeffizienten D auf das Doppelte erhöhen.

Mithin wäre die Abnahme der Zahl der einfachen Primärteilchen durch die Formel gegeben:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{1+8\pi D R \nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1+\frac{2t}{T}} \qquad \text{--- (16)}$$

Nach Analogie mit den Gleichungen der chemischen Kinetik konnte man wohl eine Gleichung dieser Gestalt von vornherein erwartet, falls man, wie wir es bisher taten, nur die Vereinigung der Primärteilchen untereinander in Betracht zieht, da ein solcher Prozess ganz einer bimolekularen Reaktion entspricht. Nun bleibt aber zu berücksichtigen, dass eine Abnahme der Primärteilchen auch durch Zusammentreffen mit zweifachen, drei-, mehrfachen Teilchen erfolgt, und zwar werden die betreffenden Glieder analog Gleichung (10) durch Glieder von der Form $4\pi D_{1n} R_{1n} \nu_n$ gegeben sein, wobei D_{1n} eine Abkürzung ist für $D_{1n} = D_1 + D_n$ und R_{1n} den Radius der Wirkungssphäre bedeutet, welche dem Anziehungsgebiet zwischen einem einfachen und einem n-fachen Teilchen entspricht. Im Ganzen resultiert also für die Abnahme der Zahl der einfachen Teilchen die Gleichung:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_1}{dt} = -D_{11}R_{11}\nu_1^2 - D_{12}R_{12}\nu_1\nu_2 - D_{13}R_{13}\nu_1\nu_3 - \dots \qquad \text{--- (17)}_1$$

Andererseits gelten analoge Verhältnisse auch für das allmähliche Verschwinden der Doppelteilchen; aber bei diesen ist überdies auch die positive Bildungsgeschwindigkeit in Rechnung zu stellen, indem aus je zwei verschwindenden Einzelteilchen ein doppeltes entsteht:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_2}{dt} = \frac{1}{2}D_{11}R_{11}\nu_1^2 - D_{12}R_{12}\nu_1\nu_2 - D_{22}R_{22}\nu_2^2 - D_{23}R_{23}\nu_2\nu_3 \qquad \text{--- (17)}_2$$

Dreifache Teilchen bilden sich bei jedem Zusammentreffen eines einfachen mit einem ~~dreifachen~~ doppelten:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_3}{dt} = D_{12}R_{12}\nu_1\nu_2 - D_{13}R_{13}\nu_1\nu_3 - D_{23}R_{23}\nu_2\nu_3 - \dots \qquad \text{--- (17)}_3$$

Vierfache Teilchen entstehen sowohl durch Vereinigung zweier doppelter, wie eines einfachen und eines dreifachen:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_4}{dt} = \frac{1}{2}D_{22}R_{22}\nu_2^2 + D_{13}R_{13}\nu_1\nu_3 - D_{14}R_{14}\nu_1\nu_4 - \dots \quad \text{u.s.w.} \qquad \text{--- (17)}_4$$

Eine exakte Weiterführung der Rechnung wird nun dadurch unmöglich gemacht, dass die D_{ik} und R_{ik} für mehrfache Teilchen nicht exakt berechenbar sind, da dieselben ja keine Kugelgestalt besitzen. Man muss sich daher mit einer gewissen Annäherung begnügen, indem man für die betreffenden Ausdrücke — mit Ausnahme des $D_{11}R_{11}$ — plausible vereinfachende Annahmen einführt. Beschränkt man sich auf das Anfangsstadium der Koagulation, wie das bei den Messungen <u>Zsigmondy's</u> der Fall war, so hat übrigens eine dadurch bedingte Ungenauigkeit wenig zu bedeuten, da anfangs der Einfluss der mehrfachen Teilchen überhaupt wenig ausmacht.

Nehmen wir die Abnahme der Zahl der einfachen Einzelteilchen durch die Formel gegeben:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{1+4\pi D R \nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1+\frac{t}{T}} \qquad (16)$$

Nach Analogie mit den Erscheinungen der chemischen Kinetik könnte man wohl eine Gleichung dieser Gestalt von vornherein erwarten, falls man, so wie es oben tatsächlich, nur die Vereinigung der Einzelteilchen untereinander in Betracht zieht, da ein solcher Prozess ganz einer bimolekularen Reaktion entspricht. Man sieht aber ein, dass eine Abnahme der Einzelteilchen auch durch Zusammenstöße mit zweifachen, dreifachen Teilchen erfolgt, und zwar werden die betreffenden Glieder analog Gleichung (10) durch Ausdrücke von der Form $4\pi D_{1k} R_{1k} \nu_k$ gegeben sein, wobei D_{1k} die Abkürzung ist für $D_{1k} = D_1 + D_k$ und R_{1k} den Radius der Wirkungssphäre bedeutet, welche dem Anziehungsgebiet zwischen einem einfachen und einem k-fachen Teilchen entspricht. Im Ganzen resultiert also für die Abnahme der Zahl der einfachen Teilchen die Gleichung:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_1}{dt} = -D_{11}R_{11}\nu_1^2 - D_{12}R_{12}\nu_1\nu_2 - D_{13}R_{13}\nu_1\nu_3 - \dots \qquad (17)_1$$

Andererseits gelten analoge Verhältnisse auch für die allmähliche Veränderung der Doppelteilchen, aber bei diesen ist überdies auch die Neubildung in Rechnung zu stellen, die aus je zwei Einzelteilchen ein Doppelteilchen entsteht:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_2}{dt} = \frac{1}{2}D_{11}R_{11}\nu_1^2 - D_{12}R_{12}\nu_1\nu_2 - D_{22}R_{22}\nu_2^2 - D_{23}R_{23}\nu_2\nu_3 \qquad (17)_2$$

Dreifache Teilchen bilden sich bei jedem Zusammenstoß eines einfachen mit einem zweifachen:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_3}{dt} = D_{12}R_{12}\nu_1\nu_2 - D_{13}R_{13}\nu_1\nu_3 - D_{23}R_{23}\nu_2\nu_3 - \dots \qquad (17)_3$$

Vierfache Teilchen entstehen sowohl durch Vereinigung zweier doppelter als eines einfachen und eines dreifachen:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_4}{dt} = \frac{1}{2}D_{22}R_{22}\nu_2^2 + D_{13}R_{13}\nu_1\nu_3 - D_{14}R_{14}\nu_1\nu_4 - \dots \quad \text{u.s.w.} \qquad (17)_4$$

Eine exakte Weiterführung der Rechnung wird nun dadurch unmöglich gemacht, dass die D_{ik} und R_{ik} für mehrfache Teilchen nicht exakt berechenbar sind, da dieselben ja keine Kugelgestalt besitzen. Man muss sich daher mit einer groben Annäherung begnügen, indem man für die betreffenden Ausdrücke — mit Ausnahme der $D_{11}R_{11}$ — plausible Mittelwerte annimmt. Wahrscheinlich wird man auch auf das Analogon zu Kugelgestalt, so dass bei den Vereinigungen die Beweglichkeit der Teilchen so durch die beträchtliche Vergrößerung der Wirkungssphäre zum Teil kompensiert wird, dass die Änderung der die Teilchen betreffenden Ausdrücke wenig ausmacht.

Wir wollen also auch mehrfache Teilchen näherungsweise als Kugeln betrachten und wollen annehmen, dass der Wirkungsradius derselben dem Kugelradius proportional ist; letztere Annahme wird durch die später darzulegenden experimentellen Resultate nahegelegt, denen zufolge R_{11} sich von der Grössenordnung des Kugeldurchmessers ergab. Treffen nun zwei Kugeln von verschiedenem Radius zusammen, so ist die natürlichste Annahme ~~[illegible]~~ — analog wie bei Betrachtung der molekularen Zusammenstösse in der Gastheorie —:

$R_{ik} = \frac{1}{2}(R_i + R_k)$. Ist R gleich dem Kugeldurchmesser, so heisst das, dass die Teilchen sich bei Berührung anziehen.

Da nun laut (1) die Diffusionskonstanten den Teilchenradien umgekehrt proportional sind, gilt:

$$D_{ik} R_{ik} = \frac{1}{2}(D_i + D_k)(R_i + R_k) = \frac{DR}{2} \frac{(R_i + R_k)^2}{R_i R_k} \qquad (18)$$

Für gleiche Radien $R_i = R_k$ folgt also derselbe Wert: $D_{ik} R_{ik} = 2DR$, welcher von vornherein für $D_{11} R_{11}$ angenommen war, und man überzeugt sich, dass die Grössenordnung des betreffenden Ausdruckes auch bei einigermassen verschiedenem Radien-Verhältnis die gleiche bleibt. Somit wollen wir zur Vereinfachung der Rechnung sämmtliche Koeffizienten*)

$$4\pi D_{ik} R_{ik} = 8\pi DR = 2\alpha \qquad (19)$$

setzen und erhalten derart das Gleichungssystem:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_1}{dt} &= -\nu_1^2 - \nu_1\nu_2 - \nu_1\nu_3 - \nu_1\nu_4 - \dots \\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_2}{dt} &= \frac{\nu_1^2}{2} - \nu_1\nu_2 - \nu_2^2 - \nu_2\nu_3 - \dots \\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_3}{dt} &= \nu_1\nu_2 - \nu_1\nu_3 - \nu_2\nu_3 - \nu_3^2 - \dots \\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_4}{dt} &= \frac{\nu_2^2}{2} + \nu_1\nu_3 - \nu_1\nu_4 - \nu_2\nu_4 - \dots
\end{aligned}\right\} \qquad (20)$$

Dieses lässt sich trotz seiner komplizierten Gestalt ganz überraschend leicht integrieren. Wenn nämlich zur Abkürzung für die augenblickliche Gesamtzahl aller Teilchen die Bezeichnung

$$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \dots = \sum \nu \qquad (21)$$

eingeführt wird, so nimmt jenes System die Gestalt an:

~~$\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_1}{dt} = -2\nu_1 \sum\nu$~~

~~$\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_2}{dt} = \frac{\nu_1^2}{2} - \nu_2 \sum\nu$~~

*) Strenggenommen wäre allerdings die gegenseitige Anlagerungsgeschwindigkeit ungleicher Teilchen grösser als jene gleich grosser Teilchen, was vielleicht in Betracht kommen könnte, falls man es ~~[illegible]~~ von vornherein mit einem Gemisch von Teilchen sehr bedeutender Grössenunterschiede zu tun ~~[illegible]~~ hat. Betreffs der Modifikationen in Fällen, wo die ~~Gleichung~~ Beziehung (19) nicht giltig ist, siehe auch Anm. Seite 21.

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{2\alpha}\,\frac{d\nu_1}{dt} &= -\nu_1 \Sigma\nu \\
\frac{1}{2\alpha}\,\frac{d\nu_2}{dt} &= \frac{\nu_1^2}{2} - \nu_2 \Sigma\nu \\
\frac{1}{2\alpha}\,\frac{d\nu_3}{dt} &= \nu_1\nu_2 - \nu_3 \Sigma\nu \\
&\ldots\ldots \\
\frac{1}{2\alpha}\,\frac{d\nu_k}{dt} &= \frac{1}{2}\left[\nu_1\nu_{k-1} + \nu_2\nu_{k-2} + \nu_3\nu_{k-3} + \ldots \nu_{k-1}\nu_1\right] - \nu_k \Sigma\nu
\end{aligned}\right\} \quad \text{---} (22)$$

und durch Summierung sämmtlicher Gleichungen erhält man die Differentialgleichung für $\Sigma\nu$:

$$\frac{1}{\alpha}\,\frac{d\,\Sigma\nu}{dt} = -(\Sigma\nu)^2$$

aus welcher nunmehr folgt:

$$\Sigma\nu = \frac{\nu_0}{1+\alpha\nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1+4\pi D R \nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1+\frac{t}{T}} \quad \text{------} (23)$$

Mit Hilfe dieses Ausdruckes können nun die übrigen Gleichungen sukzessive integriert werden:

$$\left.\begin{aligned}
\nu_1 &= \frac{\nu_0}{\left[1+\alpha\nu_0 t\right]^2} = \frac{\nu_0}{\left[1+4\pi D R \nu_0 t\right]^2} = \frac{\nu_0}{\left[1+\frac{t}{T}\right]^2} \\
\nu_2 &= \nu_0\,\frac{\alpha\nu_0 t}{\left[1+\alpha\nu_0 t\right]^3} \\
\nu_3 &= \nu_0\,\frac{\left[\alpha\nu_0 t\right]^2}{\left[1+\alpha\nu_0 t\right]^4} \\
\nu_k &= \frac{\nu_0\left[\alpha\nu_0 t\right]^{k-1}}{\left[1+\alpha\nu_0 t\right]^{k+1}}
\end{aligned}\right\} \quad \text{--} (24)$$

Es lässt sich leicht a posteriori nachweisen, dass die allgemeine Gleichung (22) durch letzteren Ausdruck erfüllt wird, sowie dass tatsächlich die Summierung der Teilchenzahlen den Ausdruck (23) ergibt.

Unserer vervollständigten Rechnung zufolge muss also nicht die Zahl der Primärteilchen, sondern die Gesamtzahl aller Teilchen ($\Sigma\nu$) nach Maßgabe der einfachen Reaktionsgleichung zweiter Ordnung (23) abnehmen. Die Zahl der Primärteilchen nimmt somit wesentlich rascher ab, so dass sie nach Ablauf der Koagulationszeit $T = \frac{1}{\alpha\nu_0}$ nur noch ein Viertel der Anfangszahl ν_0 beträgt. Die Zahl der Doppelteilchen wächst dagegen von Null an, und zwar anfänglich am raschesten, und erreicht zur Zeit $\frac{1}{2}T$ den Maximalwert $\nu_2 = \frac{4}{27}\nu_0$, worauf sie wieder in beschleunigtem Maße abnimmt und sich endlich asymptotisch der Null nähert. Die dreifachen, ... k-fachen Teilchen haben anfangs verschwindend kleine Bildungsgeschwindigkeit, ihre Anzahlen erreichen sukzessive immer geringere Maximalwerte:

$\nu_k = 4\nu_0\,\frac{(k-1)^{k-1}}{(k+1)^{k+1}}$ in immer weiter entlegenen Zeitpunkten: $t = \frac{k-1}{2}T$.

Die graphische Darstellung (Fig 1.) der ~~[illegible]~~ relativen Teilchenzahlen $\frac{\Sigma\nu}{\nu_0}$, $\frac{\nu_1}{\nu_0}$, $\frac{\nu_2}{\nu_0}$, $\frac{\nu_3}{\nu_0}$,

in Abhängigkeit von der Zeit $\frac{t}{T}$, gibt ein recht übersichtliches Bild ~~des~~ des ganzen theoretisch vorauszusehenden Koagulationsvorganges.

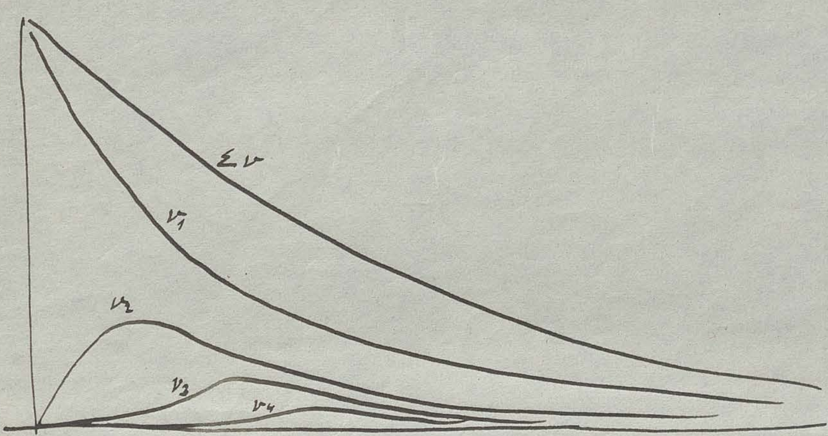


Fig. (1)

Wird also die Zeit im Maßstab der Koagulationszeit T als Einheit aufgetragen ~~ausgedrückt~~, so sind die ~~in Bruchteilen der~~ in Relativwerten der Teilchenzahlen ausgedrückten Koagulationskurven von der Art und Größe der Teilchen, von der Konzentration der Lösung, der Art des Mediums, der Temperatur u.s.w. unabhängig, vorausgesetzt natürlich, dass es sich um kugelförmige Teilchen handelt. In praktischer Hinsicht ist hiebei der Umstand bemerkenswert, dass sich die Koagulationszeit T einer gegebenen Lösung durch Verdünnen derselben beliebig verlängern lässt, trotzdem es sich um „rasche" Koagulation handelt, da T mit ν_0 direkt proportional sein muss, ferner, dass T auch in größtem Masse von der Art der Teilchen und des Mediums abhängig ist.

IV. Vergleich mit Zsigmondy's Messungen.

Den Anlass zum Ausbaue der vorstehenden Theorie hatten, wie erwähnt, gewisse Messungen Zsigmondy's gebildet, bei welchen das Fortschreiten der Koagulation in sehr homogenen Kolloiden Goldlösungen unter Einwirkung starken Elektrolytzusatzes quantitativ verfolgt wurde. Die Bedeutung des letzteren Umstands wird durch einige, mir von Zsigmondy mitgeteilte Beobachtungen erläutert, denen zufolge zur Erzielung eines bestimmten, durch den Farbenumschlag Rot-Violettrot äusserlich gekennzeichneten Koagulationsgrades folgende Zeiten T bei verschiedenen NaCl Konzentrationen c erforderlich waren:

c	5	10	20	50	100	150	200	300	Millimol i. Liter	500	**)
T	>150	12	7,2	7	7	6	6,5	7,5	Sekunden	7	

Da zu den eigentlichen Messungen eine Konzentration von 100 Millim. verwendet wurde, beziehen sich jene Versuche auf die „rasche" Koagulation, bei welcher die Geschwindigkeit des Prozesses von der Konzentration unabhängig erscheint. Durch letzteren Umstand unterscheiden sich dieselben also sehr wesentlich von früheren analogen Untersuchungen J. Reistig's und A. Galeckis*), bei welchen der mehrere Tage dauernde,

*) ~~loc. cit.~~ a. a. O. (S. 3)

**) Die Abweichungen der Zahlen bei 50 bis 500 Millimol liegen innerhalb der Beobachtungsfehler. Bei sehr hohem Elektrolytgehalt würde infolge [illegible]

durch geringen Elektrolytzusatz bewirkte Koagulationsprozess mittels Teilchenzählungen verfolgt wurde.

Ein anderes Unterscheidungsmerkmal gegenüber den bisherigen Untersuchungen ist die durch die Herstellungsart bedingte grosse Gleichförmigkeit der Kolloidteilchen und die Abwesenheit amikroskopischer Ultrateilchen; dasselbe ist für die Anwendbarkeit unserer Theorie sehr wichtig, da ~~es eine genaue Unterscheidung der einfachen und mehrfachen Teilchen ermöglicht~~ sonst die scheinbare Vermehrung der Teilchenzahl infolge Zusammenlagerung unsichtbar kleiner (zu sichtbaren) Teilchen im ersten Stadium ins Gewicht fallen würde. Auch aus dem Grunde war die Gleichförmigkeit sehr erwünscht, weil sie eine Unterscheidung der Teilchen ermöglicht, indem sich die Zählungen nicht auf die Gesamtzahl, sondern auf die Kategorie der einfachen grünen Primärteilchen bezogen, welche sich in homogenen Lösungen von den weit heller und in anderer Farbe leuchtenden Doppelteilchen und mehrfachen Teilchen leicht unterscheiden lassen.

Angesichts der Raschheit, mit welcher unter solchen Umständen die Koagulation erfolgte, war ein besonderer Kunstgriff nötig, um die Zählungen zu ermöglichen, und zwar bestand er darin, dass der Koagulationsprozess nach einem gewissen Zeitraum ~~mit~~ durch Vermischung mit einem kräftig wirkenden Schutzkolloid unterbrochen wurde, worauf die Auszählung der Teilchen unter dem Ultramikroskop vorgenommen werden konnte.

Zsigmondy sieht die bisher ausgeführten Messungen nur als vorläufige an. Da sie aber bis jetzt das einzige uns auf diesem Gebiete zur Verfügung stehende Material bilden, welches sich seiner Natur nach zu einem direkten Vergleich mit einer rationellen Koagulationstheorie eignet und welches einen Anhaltspunkt geben kann, ob sich die Koagulation durch den von uns vermuteten Mechanismus erklären lässt, mögen die betreffenden Versuchsreihen hier ausführlich wiedergegeben und vom Standpunkt unserer Theorie diskutiert werden. Hiebei sind die Zeiten in Sekunden angegeben, die Zahlen ν_1 in willkürlichem Masse; mit Hilfe des Wertes für $t=0$ wurden aus denselben die nach Formel $(24)_1$ zu berechnenden Werte der reziproken Koagulationszeit

$$\frac{1}{T} = 4\pi D R \nu_0 = \frac{1}{t}\left[\sqrt{\frac{\nu_{10}}{\nu_1}} - 1\right] \qquad (25)$$

~~berechnet und~~ ermittelt und in der dritten Reihe zusammengestellt; in der vierten Reihe finden sich die sodann nach $(24)_1$ mit Hilfe des Mittelwertes von $\frac{1}{T}$ zurückberechneten ν_1-Werte.

Versuch D: $v_0 = 0{\cdot}80 . 10^{10}$; $r = 13{\cdot}4 . 10^{-7}$ cm.

t	v_1	$\frac{1}{T}$	v_1 ber.
0	1·93		1·93
2	1·42	(0·083)	1·71
10	1·17	0·0286	1·14
20	0·75	0·0302	0·76
30	0·52	0·0309	0·53

Mittel: $\frac{1}{T} = 0{\cdot}0299$; $\frac{R}{r} = 1{\cdot}40$

Versuch E: $v_0 = 0{\cdot}552 . 10^{10}$; $r = 24{\cdot}2 . 10^{-7}$ cm.

t	v_1	$\frac{1}{T}$	v_1 ber.
0	1·97		1·97
2	1·35	(0·105)	1·65
5	1·19	(0·058)	1·31
10	0·89	0·0490	0·93
20	0·52	0·0475	0·54
40	0·29	0·0403	0·25

Mittel: $\frac{1}{T} = 0{\cdot}0456$; $\frac{R}{r} = 3{\cdot}12$

Versuch F: $v_0 = 0{\cdot}27 . 10^{10}$; $r = 24{\cdot}2 . 10^{-7}$ cm.

t	v_1	$\frac{1}{T}$	v_1 ber.
0	1·97		1·97
3	1·56	(0·040)	1·76
20	1·02	0·0195	1·04
40	0·66	0·0183	0·64
"	0·76 (?)	(0·0153)	"
60	0·44	0·0187	0·44
80	0·29 (?)	(0·0126)	0·31

Mittel: $\frac{1}{T} = 0{\cdot}0188$; $\frac{R}{r} = 2{\cdot}63$

Der Umstand, dass die Werte für 2, 3, 5 Sekunden so bedeutend aus der Reihe herausfallen, könnte man dadurch zu erklären versucht sein, dass wir in unserer Theorie eine gewisse Näherung eingeführt haben (Seite 12), welche insbesondere das erste Anfangsstadium beeinflusst. Doch erscheint eine solche Erklärung unstatthaft, da eine Kontrolle mit Hilfe der a. a. O. angeführten Bedingung lehrt, dass der Fehler hier ganz unmerklich sein muss. Der wahre Grund der Abweichung dürfte wohl darin liegen, dass die Vermischung der Flüssigkeit mit dem Schutzkolloid und das Inwirkungtreten desselben doch eine gewisse Zeit erfordert, welche bei so kurz dauernden Versuchen schon merklich in Betracht kommt, so dass der tatsächliche Zustand der Lösung einem späteren Moment entspricht als die angegebenen Zeitpunkte.

Aus diesem Grunde wurden jene Werte bei der Mittelbildung des Koeffizienten $\frac{1}{T}$ unberücksichtigt gelassen, ebenso wie die zwei stark herausfallenden Werte der letzten Versuchsreihe, deren einer auch von Zsigmondy als fraglich bezeichnet wurde. Mit diesen Ausnahmen stimmen sonst, wie man sieht, die rückwärts berechneten Verhältniszahlen v_1 in recht befriedigender Weise mit den experimentell ermittelten Werten überein.

Nun ist noch eine andere Prüfung unserer Theorie möglich, da man aus den Werten auf Grund der experimentell gegebenen v_0 Werte auch quantitative Schlüsse über die Grösse der von uns angenommenen Wirkungssphären R ziehen kann. Aus (1) und (15) erhält man nämlich für das Verhältnis R/r des Wirkungsradius zum Teilchenradius r:

$$\frac{R}{r} = \frac{N}{H\Theta} \frac{3\mu}{2 v_0} \frac{1}{T} \qquad (26)$$

Versuch D: $v_0 = 0'80 \cdot 10^{10}$; $r = 13'4 \cdot 10^{-7}$ cm

t	v_t	$\frac{\alpha}{T}$	v_t ber.
0	1'43		1'43
2	1'42	(0'083)	1'41
10	1'17	0'0286	1'14
20	0'75	0'0202	0'76
30	0'52	0'0209	0'53

Mittel: $\frac{\alpha}{T} = 0'0299$; $\frac{R}{r} = 1'40$

Versuch E: $v_0 = 0'552 \cdot 10^{10}$; $r = 24'2 \cdot 10^{-7}$ cm

t	v_t	$\frac{\alpha}{T}$	v_t ber.
0	1'97		1'97
2	1'35	(0'105)	1'05
5	1'19	(0'058)	1'31
10	0'89	0'0490	0'93
20	0'52	0'0475	0'54
40	0'29	0'0403	0'25

Mittel: $\frac{\alpha}{T} = 0'0456$; $\frac{R}{r} = 3'12$

Versuch F: $v_0 = 0'27 \cdot 10^{10}$; $r = 24'2 \cdot 10^{-7}$ cm

t	v_t	$\frac{\alpha}{T}$	v_t ber.
0	1'97		1'97
3	1'56	(0'070)	1'76
20	1'02	0'0495	1'04
40	0'66	0'0183	0'64
"	0'76	(0'0453)	"
60	0'44	0'0487	0'43
80	0'49(?)	(0'0126)	0'31

Mittel: $\frac{\alpha}{T} = 0'0488$; $\frac{R}{r} = 2'03$

[illegible]

$$\frac{R}{r} = \frac{N}{H\Theta} \cdot \frac{3\eta}{2v_0 T} \cdot \frac{t}{T} \qquad (26)$$

Die hiernach berechneten $\frac{R}{r}$ Werte schwanken in jener Versuchsreihe von 1·40 bis 3·12. Würde $\frac{R}{r} = 2$ sein, so würde dies bedeuten, dass die Teilchen sich erst bei unmittelbarer Berührung anziehen. Es zeigt sich also, dass (jene Goldkörnchen bei vollständiger elektrischer Entladung) in Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen, relativ kleine Wirkungssphären besitzen. Kleinere Werte als 2 würde allerdings unsere bisherige Theorie überhaupt nicht zulassen, da die Mittelpunkte der Teilchen sich nicht auf geringere Distanz nähern können als der Teilchendurchmesser beträgt. Doch werden wir weiterhin sehen, dass scheinbar auch kleinere Werte jenes Verhältnisses zum Vorschein kommen können, falls nämlich die Voraussetzung nicht richtig ist, dass bei jedem Zusammentreffen sofortige Vereinigung der Teilchen eintritt.

Ob dies die Erklärung des im Versuch D berechneten R Wertes ist, oder ob da zufällige experimentelle Fehlerquellen mitgespielt haben, wage ich nicht zu entscheiden. Es wird erst ein ausführlicheres Versuchsmaterial das Gesetz erkennen lassen, welches den Zusammenhang zwischen der Grösse der Wirkungssphäre, dem Teilchenradius, der Elektrolytkonzentration u. s. w. ausdrückt. Jedenfalls können Zsigmondy's Versuche als ein direktes Zeugnis dafür angesehen werden, dass die hier entwickelte Diffusionstheorie der Koagulation in ihren wesentlichen Zügen der Wirklichkeit entspricht.

V. Theorie der langsamen Koagulation.

Obwohl unsere Theorie ursprünglich nur auf den von Zsigmondy experimentell untersuchten Grenzfall der „raschen“ Koagulation zugeschnitten ist, kann sie doch leicht so erweitert werden, dass sie auch Erscheinungen der „langsamen“ (bei geringem Elektrolytzusatz eintretenden) Koagulation formell darstellen könnte, vorausgesetzt dass man sich auf Betrachtung des Vorganges beschränkt, wie er in grösserer Entfernung vom Gleichgewichtszustand stattfindet. Natürlich wird erst eine Vergleichung mit diesbezüglichen experimentellen Messungen entscheiden können, ob eine solche Erweiterung sich praktisch bewährt, ob also die zu Grunde gelegte Annahme den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Diese einfache Erweiterung unserer Theorie besteht darin, dass wir uns vorstellen, im Falle unvollständiger Entladung der Doppelschichte seien die Anziehungskräfte der Wirkungssphäre soweit abgeschwächt, dass von den unmittelbaren Zusammenstößen der Teilchen nur ein gewisser – von der Elektrolytkonzentration abhängiger – Bruchteil eine sofortige Verbindung derselben bewirkt. Dann übersieht man leicht, dass alle Formeln (24) auch für die langsame Koagulation giltig bleiben, falls

man darin einfach $\alpha = 4\pi R D$ ersetzt durch

$$\alpha = 8\pi r D \varepsilon = \frac{4}{3}\frac{H\Theta}{N}\frac{\varepsilon}{\mu}$$

wo ε einen der Grösse jenes Bruchteiles entsprechenden Zahlenkoeffizienten bedeutet.

Der quantitative Verlauf der Koagulation wäre also auch hier durch die Kurven der Fig (1) bestimmt; ~~Vor Allem ist hier zu bemerken, dass die Koagulationskurven~~ sie wären also für alle Konzentrationen des Kolloids und des Elektrolyts affin, d. h. sie liessen sich dadurch zur Deckung bringen, dass man als Ordinaten die relativen Teilchenzahlen und als Abszissen die Zeiten, und zwar letztere in dem von ε und ν_0 abhängigen Maßstab der „Koagulationszeiten"

$$T = \frac{3}{4}\frac{N}{H\Theta}\mu\frac{1}{\varepsilon\nu_0} \qquad \text{---(27)}$$

aufträgt.

Dabei ist wohl zu beachten, dass das Ähnlichkeits-Gesetz weit allgemeiner ist als die spezielle Gestalt der Formeln (23)(24). Auch wenn die Teilchen eine andere als Kugelgestalt hätten, müsste die Ähnlichkeit in Bezug auf beide Variabeln ε und ν_0 bestehen, obwohl dann die Gestalt der Koagulationskurven von jener der Fig (1) verschieden sein könnte. Dies ersieht man am besten direkt aus den Differentialgleichungen (17), welche nun die allgemeine Gestalt annehmen würden:

$$\frac{d\nu_k}{dt} = \varepsilon \sum_1 A_{ik}\nu_i\nu_k - \varepsilon\sum_2 B_{ik}\nu_i\nu_k$$

wobei die erste Summation sich auf die Bildung, die zweite auf das Verschwinden der betreffenden Teilchenkategorie bezieht, während die Koeffizienten A_{ik}, B_{ik} irgend welche Funktionen der Grösse, Gestalt und der Indizes i, k sein mögen.

Führt man die neuen Variabeln $\varepsilon\nu_0 t = \vartheta$, $\frac{\nu_k}{\nu_0} = n_k$ u.s.w. ein, so erhalten dieselben die Gestalt:

$$\frac{dn_k}{d\vartheta} = \sum_1 A_{ik} n_i n_k - \sum_2 B_{ik} n_i n_k$$

welche von ν_0, ε unabhängig ist, also die Reduzierbarkeit der verschiedenen Koagulationskurven auf ein und dasselbe Kurvensystem ausdrückt — welches übrigens von (24) merklich abweichen könnte.

Die Ähnlichkeit der für bestimmten Elektrolytgehalt, aber verschiedene Kolloidkonzentrationen geltenden Kurven würde selbst dann noch bestehen bleiben, wenn der Wirksamkeitsfaktor ε selber eine Funktion der Indizes i, k wäre, d. h. wenn beispielsweise grössere, aus vielen Teilchen bestehende Komplexe unverhältnismässig grössere Koagulationswirkung hätten als die Einzelteilchen*) — wobei aber dann

*) Analoge Verhältnisse würden in dem früher besprochenen Falle der raschen Koagulation bestehen, falls der Wirkungsradius R der als annähernd giltig angenommenen Beziehung (19) nicht Genüge leistet.

der Koagulationsverlauf für verschiedene Elektrolytarten und Elektrolytmengen ein unähnlicher wäre. Die Möglichkeit eines solchen Verhaltens ist nicht ganz von der Hand zu weisen; im Bereich der reversiblen Koagulationserscheinungen (z.B. Sven Odén's Schwefelsole) ist derartiges sicher festgestellt, allerdings gehen ~~dieselben~~ letztere weit über den Rahmen dieser ~~die~~ Theorie hinaus, doch könnten vielleicht auch hier derartige Komplikationen auftreten, namentlich ~~an Teilchen~~ bei Vorgängen, welche vom Bereich der raschen Koagulation weit entfernt sind.*)

Bei allen bisherigen Überlegungen ist übrigens eine stillschweigende Voraussetzung gemacht: dass der Elektrolytgehalt, welcher die Grösse des ε bedingt, selber während des Prozesses keine merkliche Änderung erfahre. Wahrscheinlich dürften die Ähnlichkeitsgesetze auf die Fälle einzuschränken sein, in welchen die Ionen-Menge, welche durch die koagulierenden Teilchen adsorbiert wird, verschwindend gering ist im Verhältnis zu der in Lösung bleibenden Menge derselben. Gemäss H.R. Kruyt u. J. van der Spek und J. Gann**) wäre dies für die schwach koagulierenden, also vor Allem die einwertigen anorganischen Ionen giltig, während die stark koagulierenden, mehrwertigen und organischen Ionen im Allgemeinen auch stark adsorbiert werden, also einen abweichenden Verlauf der Koagulation hervorrufen. Solche verschiedenartigen Komplikationen des Koagulationsverlaufes sind insbesondere in Gann's später zu besprechender Arbeit zu Tage getreten.

Da die theoretisch rationellste Methode der Teilchenzählungen***) bisher auf diesem Gebiete nicht derart angewendet worden ist, dass ein direkter Vergleich mit unserer Theorie möglich wäre, müssen wir im Folgenden das mittelst anderer Methoden gewonnene Material zum Vergleich heranziehen. Diesbezüglich kommen vor Allem zwei Methoden in Betracht.

VI. Vergleich mit H. Paine's Messungen.

Das soeben theoretisch abgeleitete Ähnlichkeitsgesetz ist zuerst von H. Paine als Resultat seiner experimentellen Messungen in einer sehr bemerkenswerten Arbeit****) ausgesprochen worden. Paine studierte den Verlauf der Koagulation von Bredig'schen

*) Möglicherweise gehören hierher auch gewisse, von G. Wiegner (Koll. ZS. 8, 227, 1911) und A. Galecki (a. a. O.) an inhomogenen Kolloiden gemachte Beobachtungen, wonach sich kleinere Teilchen lieber an grössere anlagern würden als an gleichgrosse; inwiefern diese Beobachtung einem allgemeinen Gesetz entspricht, wäre übrigens noch durch genaue Kontrolle des ~~Disp.~~ Inhomogenitätsgrades festzustellen, da ja die Art des Vorganges in einer Mischung zweier Teilchenarten offenbar in hohem Grad von den Teilchenzahlen der beiden Arten abhängen muss.

**) H.R. Kruyt u. J. van der Spek, Versl. Akad. Amsterd. 1915 p. 1104; J. Gann, Koll. Beihefte VIII, 113, 1916.

***) Die interessante Arbeit A. Galecki's kommt hier aus dem S. 18 berührten Grunde nicht in Betracht.

****) H. Paine, Kolloidchem. Beih. 4, 24, 1912; Koll. ZS. 11, 115, 1912.

$Cu(OH)_2$-Solen, indem er eine gewisse Zeit nach Vermischung mit dem Elektrolyten eine Probe der Lösung entnahm und die bis dahin koagulierten Teilchen durch gelindes Erhitzen ausschied (heisse Methode), oder indem er das Abscheiden mittels mässigen Umrührens bewerkstelligte (kalte Methode) und sodann in beiden Fällen den in Lösung gebliebenen Kupfergehalt analytisch bestimmte.

Er fand, dass die „Koagulationskurven" zusammenfielen, falls als Ordinaten der nicht koagulierte Gehalt (in Bruchteilen des Anfangsgehaltes ausgedrückt) und als Abszissen die Zeiten, in einem gewissen Verhältnis verkürzt oder vergrössert, aufgetragen wurden. Die zur Fällung eines gewissen Bruchteiles der Anfangsmenge erforderlichen Zeiten waren umgekehrt proportional dem Anfangsgehalt an Kolloid und einer gewissen, zwischen 5 und 6 schwankenden Potenz der Elektrolytkonzentration c in der Lösung.

Dies stimmt genau mit unseren Schlüssen überein, wenn wir den Wirksamkeits-Koeffizienten ε proportional c^5 oder c^6 annehmen. Dieses Potenzgesetz, welches allerdings auch Freundlich u. Ishizaka und Gann für anderen Fällen mit gewisser Näherung bestätigt fanden, kann übrigens nicht allgemeine Geltigkeit besitzen, denn bekanntlich bewirkt der Elektrolyt unterhalb eines gewissen Schwellenwertes überhaupt keine Koagulation und andererseits wird wieder bei wachsender Menge desselben sehr bald der Zustand der vollständigen Entladung erreicht, wo die Koagulationszeit von der Elektrolytkonzentration gar nicht mehr wesentlich*) beeinflusst wird (Vergl. S. 17). Der so auffallend hohe Exponent des Potenzgesetzes drückt nur die Tatsache aus, dass der Vorgang in einem gewissen Bereich für Änderungen von c so äusserst empfindlich ist.

Es wäre äusserst wichtig, die Abhängigkeit des Wirkungskoeffizienten ε von der Elektrolytkonzentration im ganzen Gebiet der letzteren experimentell ~~[illegible]~~ festzustellen, was durch jene Ähnlichkeitsgesetze in einfacher Weise ermöglicht ist. Damit wäre eine Frage, welche bis jetzt durch Angabe von Schwellenwerten, Fällungswerten u. dergl. in recht roher Weise beantwortet wird, exakt gelöst.

~~[illegible]~~ Paine's Messungen ergaben überdies noch ein recht merkwürdiges Ergebnis: dass nämlich nach dem Zusetzen des Elektrolytes eine gewisse, recht beträchtliche „Inkubationszeit" verstreicht, während welcher gar keine sichtbare Wirkung eintritt, bis dann plötzlich starke Koagulation einsetzt und später allmählich abnehmend verläuft. Die betreffende Kurve P (Fig. 2) erinnert an autokatalytische Vorgänge und tatsächlich haben Freundlich und seine Mitarbeiter, Lottermoser, u. A. in den Koagulationsprozess einen autokatalytischen

*) Anm.: Lösung bei eventuell eintretender Umladung würde das Potenzgesetz nicht für den ganzen Koagulationsverlauf gültig sein.

Vorgang vermutet, eine Anschauungsweise, auf welche wir später noch zurückkommen werden.

Der von uns angenommene Mechanismus hat mit Autokatalyse gar nichts zu tun und auf den ersten Blick erscheint die Existenz der Inkubationszeit mit unserer Theorie unvereinbar zu sein. Betrachten wir aber den Mechanismus der „kalten" Methode Paine's genauer, welche auf Abscheidung des Koagulums durch Umrühren beruht, und versuchen wir den Einfluss der Bewegung abzuschätzen, indem wir annehmen, die Lösung sei in „laminarer" Strömung parallel zu X, entlang der YZ Ebene begriffen.

Infolge der scherenden Verschiebung der Flüssigkeitsschichten müssten dann Zusammenstösse zwischen den suspendierten Teilchen entstehen, selbst wenn dieselben keine Brown'schen Bewegungen ausführen würden, und zwar kann deren Häufigkeit schätzungsweise ermittelt werden, indem man sich ein Teilchen im Koordinatenanfang unbeweglich denkt, mit einer seinem Durchmesser R gleichen Wirkungssphäre versehen, während die übrigen Teilchenmittelpunkte mit Relativgeschwindigkeiten verschoben werden, welche den Abständen der betreffenden Schichten proportional sind. Beträgt das Geschwindigkeitsgefälle $\frac{\partial u}{\partial z}$, so ist $z\frac{\partial u}{\partial z}$ die Geschwindigkeit der Schichte $z \ldots z+dz$, von welcher der Teil $2\,dz\sqrt{R^2-z^2}$ in den Bereich der Wirkungssphäre gehört; die Anzahl der pro Sekunde die Wirkungssphäre durchstossenden Teilchen wird also gegeben durch:

$$n = 4\frac{\partial u}{\partial z}\nu\int_0^R z\sqrt{R^2-z^2}\,dz = 4\frac{\partial u}{\partial z}R^3\int_0^{\frac{\pi}{2}}\cos^2\varphi\sin\varphi\,d\varphi = \frac{4}{3}R^3\nu\frac{\partial u}{\partial z}$$

Die relative Wirkung der Bewegung, im Verhältnis zur koagulierenden Wirkung der Brown'schen Molekularbewegung (10) (19), ist also ihrer Grössenordnung nach bestimmt durch den Ausdruck:

$$\beta = \frac{1}{6\pi}\frac{\partial u}{\partial z}\frac{R^2}{D} = \frac{4r^3\mu}{\frac{H\Theta}{N}}\frac{\partial u}{\partial z} \qquad \text{- - - - (28)}$$

Es hängt also die koagulierende Wirkung des Umrührens in erster Linie von der Teilchengrösse ab. Nehmen wir z.B. für Zsigmondy's Goldlösungen ($r = 2{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ cm) ein Geschwindigkeitsgefälle $\frac{\partial u}{\partial z} = 1$ an, so würde sich β von der Grössenordnung 10^{-5} ergeben, aber schon für $r = 1\mu$ würde $\beta = 1$ folgen. Man kann also wohl kurz sagen: mässiges Umrühren ist ohne jeden Einfluss auf die Koagulation der Amikronen und Submikronen, aber es vergrössert in ausserordentlichem Maße die Koagulationsgeschwindigkeit der mikroskopischen Teilchen. Letztere werden somit durch Umrühren sehr rasch gefällt, während die Submikronen in Lösung verbleiben.

Die von Paine beobachtete Inkubationszeit wäre also als Zeitdauer anzusehen, welche verstreichen muss, bevor sich Teilchen von einem groben mikroskopischen Grössengrad in merklicher

Anzahl bilden.*) Um sich eine (wenn auch rohe) Vorstellung vom quantitativen Verhalten zu bilden, nehmen wir an, das Umrühren bewirke Fällung aller Teilchen, welche aus mehr als k Primärteilchen bestehen, wobei k eine grosse Zahl ist. Die Menge der in Lösung bleibenden Substanz würde dann gemäss unseren Formeln (24) proportional sein mit dem Ausdrucke:

$$y = \nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3 + \dots k\nu_k = 1 - \left(\frac{t}{t+T}\right)^k \left[1 + \frac{kt}{t+T}\right]$$

welcher für grosse Werte der Zahl k und des Verhältnisses $\frac{t}{T}$ übergeht in

$$\lim y = 1 - \left(1 + \frac{1}{x}\right) e^{-\frac{1}{x}} \qquad \text{----} (29)$$

wenn die Grösse $\frac{t}{T}$ mit x bezeichnet wird. Die (punktierte) Kurve y (Fig. 2) hat in der Tat einen etwas ähnlichen Verlauf wie die von Paine gezeichnete (P), wenn auch die scharfe Ecke etwas abgerundet erscheint, und durch einen der Abszisse $x = \frac{1}{3}$ entsprechenden Wendepunkt ersetzt ist.

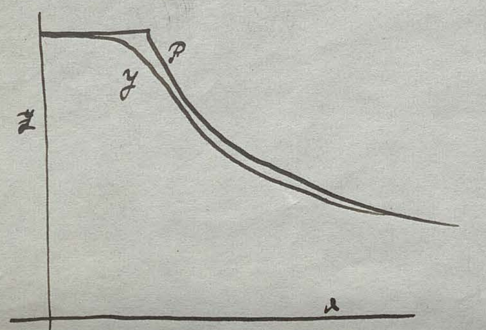


Fig. 2.

An eine quantitative Übereinstimmung in allen Einzelheiten ist bei einer derartigen Abschätzung natürlich nicht zu denken, aber soviel kann man wohl sagen, dass sich die Existenz der Inkubationszeit und der allgemeine Verlauf der Erscheinung nach unserer Theorie ganz ungezwungen erklären.

VI. Vergleich mit Viskositätsmessungen.

~~Die meisten Messungen über Koagulationskinetik sind nach~~ Die Methode, nach welcher die meisten der eingangs erwähnten Untersuchungen über Koagulationskinetik ausgeführt wurden, besteht in der Messung der sukzessiven Zunahme der Zähigkeit der koagulierenden Lösung. Anfänglich schien es, als ob die Resultate derselben im Allgemeinen ~~in gewissem Hinsicht~~ zu ähnlichen Schlüssen führten wie jene der Arbeit Paine's. Freundlich und Ishizaka bestätigten nämlich den zweiten Teil des Ähnlichkeitsgesetzes, indem die Kurven, welche für koagulierendes $Al(OH)_3$-Sol die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Zeit ausdrücken, für verschiedene Elektrolytkonzentrationen bei gegebenem Kolloidgehalt affin waren, in der Art wie dies auch unsere „einfachste" Theorie erwarten lässt. Durch die schöne noch viel ausführlichere Untersuchung derselben Gegenstände ~~Arbeit~~ von Gann ist diese Behauptung allerdings etwas eingeschränkt worden, indem die Ähnlichkeit sich auf die einwertigen, schwach koagulierenden Elektrolyte beschränkt, während die mehrwertigen Elektrolyte individuelle Unterschiede aufweisen, welche mit deren starker Adsorbierbarkeit zusammenhängen dürften oder auch

*) Ähnliche Vermutungen, in weniger bestimmter Form geäussert, finden sich auch bei Paine.

vielleicht auch auf einer Abhängigkeit des Koeffizienten ε von der Teilchengröße beruhen könnten (Vergl. S. 21)

Was aber noch wichtiger ist, der erste Teil des Ähnlichkeitsprinzipes wäre zufolge Gann's Messungen*) überhaupt unzutreffend, indem für verschiedenen Kolloidgehalt keine Ähnlichkeit der betreffenden Viskositätskurven besteht; insbesondere verschiebt sich der Wendepunkt jener Kurven mit zunehmender Kolloidkonzentration immer mehr gegen den Anfangspunkt zu und wird bei stärkerer Konzentration ganz unmerklich. Es gelingt auch nicht, jene Kurven durch eine einheitliche empirische Formel darzustellen. Während Freundlich und Ishizaka Gleichungen der Gestalt

$$\frac{dx}{dt} = kt(1+bx)(1-x)^2 \quad \text{oder} \quad \frac{dx}{dt} = k't(1+b'x)(1-x) \qquad (30)$$

benützten, fanden Gann und Freundlich, dass dieselben für einen größeren Bereich der Zähigkeitsänderung unzureichend sind, und verwenden für den Anfang jedes Versuches, von cca 10 bis 60 Prozent Viskositätsänderung (also mit Ausschluss des ersten Stadiums!) eine autokatalytische Gleichung erster Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1+b_1x)(1-x) \qquad (31)_1$$

dagegen ~~oberhalb 60 Prozent~~ für den späteren Verlauf eine analoge Gleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(1+b_2x)(1-x)^2 \qquad (31)_2$$

beziehungsweise, bei höheren Konzentrationen, die einfache Reaktionsgleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k''(1-x)^2. \qquad (31)_3$$

Dabei treten aber selbst in den betreffenden beschränkten Anwendungsgebieten fast für jede Kurve beiderseitige, bis über 20% betragende Schwankungen der Konstanten k auf. Dieselben scheinen sonst wenig von der Konzentration abzuhängen, aber eine formelmäßige Zusammenfassung des ganzen auf verschiedene Konzentrationen bezüglichen Materials wird gar nicht versucht.

Auf die Frage nach der mathematischen Darstellung jener Kurven werden wir noch zurückkommen, aber vor Allem müssen wir uns klar werden: warum versagt hier das Ähnlichkeitsgesetz bei Veränderung der Konzentration? Die Antwort ist gemäß dem im I Abschnitt Gesagten sehr naheliegend: weil die Viskosität**) kein direkter Maßstab für den Koagulationsprozess ist.

Würde die Zähigkeit einer Suspension von Teilchen gewisser Art proportional mit der Anzahl derselben zunehmen, so wäre die relative Viskositäts-Änderung, bezogen auf Anfangs- und Endzustand der Koagulation als Endpunkte $\left[x = \frac{\mu - \mu_1}{\mu_\infty - \mu_1}\right]$,

*) Vergl. insb. S. 85–89 und S. 108–114. (Gewisse Zweifel diesbezüglich scheinen auch Gann u. Freundlich aufgestiegen zu sein.)

**) Dazu kommt noch die große Verschiedenheit der Resultate, welche (bei koagulierenden Kolloiden) mittels der verschiedenen Methoden erhalten wurden (Vergl. Gann's Arbeit).

zwar nicht als rationelles Maß, aber doch als Kennzeichen des augenblicklichen Koagulationszustands für verschieden konzentrierte Lösungen brauchbar. Nun gilt aber die Proportionalität der Viskositätsänderung mit dem Gehalt nur für sehr verdünnte Lösungen und ist bei größerer Konzentration ein rascherer Anstieg derselben außer Zweifel.*) Es folgt dies sowohl aus theoretischen Überlegungen, wenn Einstein's diesbezügliche Annäherungs-Rechnung auf die höheren Glieder der Entwicklung ausgedehnt wird, wie auch direkt aus experimentellen Arbeiten verschiedener Forscher.

So findet man auch aus den von Gann angegebenen relativen Viskositätswerten der koagulierten Lösungen, dass das Verhältnis der Zähigkeitszunahme $\mu-\mu_0$ zum Gehalt g (die Zahlen der dritten Reihe der ~~beiliegenden~~ nebenstehenden Tabelle) fortwährend steigt:

g	0	1·1	1·5	2·0	2·5	3·0	4·0
$\frac{\mu}{\mu_0}$	1·000	1·260	1·429	1·575	1·837	2·175	2·897
$\frac{\mu-\mu_0}{\mu_0 g}$		0·236	0·286	0·287	0·335	0·392	0·474

Während also bei genügend verdünnten Zerteilungen kugelförmiger starrer Teilchen die Einstein'sche Formel: $\mu=\mu_0\left[1+\frac{5}{2}\varphi\right]$ --- (32)

gelten sollte, welche die Viskosität μ als Funktion des Volums φ ausdrückt, welches die in 1 cm³ der Lösung befindlichen Teilchen einnehmen, kommen bei größeren φ-Werten die höheren Potenzen von φ, welche in jener Formel noch hinzuzufügen sind, sehr wesentlich in Betracht. Es ist also die relative Zähigkeitszunahme $\frac{\mu-\mu_0}{\mu_0}$ eine vorderhand ~~und~~ unbekannte Funktion $F(\varphi)$ des „wirksamen Volums“ φ.

Dass während der Koagulation überhaupt eine Zähigkeitszunahme stattfindet, rührt offenbar davon her, dass Teilchenaggregate ein größeres Volum einnehmen (derselbe „stabilisieren“) als die Teilchensubstanz selbst, dass also das φ-Volum sich vergrößert, in dem Maß als einfache Teilchen verschwinden und vielfache Teilchen auftreten. In dem Augenblicke, wo für zwei Lösungen die Verhältnisse der Teilchenzahlen $\frac{\nu_2}{\nu_1}\ \frac{\nu_3}{\nu_1} \dots \frac{\nu_k}{\nu_1}$ gleich sind, müssen also ihre wirksamen Volumina φ im Verhältnis des Substanzgehaltes, also auch der anfänglichen Teilchenzahlen ν_0, stehen. Da andererseits jene Verhältnisse $\frac{\nu_2}{\nu_1}$ u.s.w. gemäß den Formeln (24) gewisse Funktionen der Zeit und des Parameters $\frac{1}{T}=\frac{4RT}{3N\mu}\Sigma\nu_0$ sind, folgt dass die Viskosität, als Funktion der Zeit und der Anfangs-Konzentration des Kolloids

*) Vgl. M. v. Smoluchowski, Koll. ZS. 18, 190, 1916.

gegeben sein wird durch einen Ausdruck von der Form:

$$\mu = F[\nu_0 \Phi(\nu_0 t)] \qquad \text{--- (33)}$$

Es müssen also sämmtliche Viskositätskurven zusammenfallen, wenn man die Viskosität ausdrückt als Funktion des Produktes aus der ursprünglichen Teilchenzahl und dem augenblicklichen Wert des auf ein Teilchen entfallenden „wirksamen Volums" [$\frac{\varphi}{\nu_0} =$] Φ, welches wir kurz als „reduziertes" Volum bezeichnen wollen. Dieses ist wieder eine Funktion des Produktes aus der Zeit und der ursprünglichen Teilchenzahl ν_0, welches man als „reduzierte" Zeit ϑ bezeichnen könnte.

Ein systematisches Versuchsmaterial sollte die empirische Ermittelung jener unbekannten Funktionen F und Φ ermöglichen, und dies habe ich an den von Gann angegebenen Tabellen XIV–XXI auszuführen versucht, indem ich die Funktion F in der annähernden Form: $F(\varphi) = \mu_0[1+\alpha\varphi+\beta\varphi^2]$ annahm und dieselbe für den Koagulations-Endzustand, als Funktion der relativen Werte des wirksamen Endvolums $\nu_0 \Phi(\nu_0 t_\infty)$ — welches ja dem Schalte proportional sein muss — mittels der für die zwei Schalte 11 g und 4 g. angegebenen Endwerte μ_∞ berechnete. Es ergab sich:

$\alpha = 0{\cdot}146$; $\beta = 0{\cdot}082$.

Diese Berechnungsart wäre ganz gerechtfertigt, wenn die betreffenden μ_∞ Werte wirklich vollständiger Koagulation entsprochen hätten; nun aber ist zu bedenken, dass man beim Schalt 11 g. fast viermal so lange zu warten hat, als beim Schalt 4 g., damit entsprechende Koagulationszustände erreicht werden. Aus dem Vergleich der provisorischen Zähigkeitskurven [ausgedrückt in $\frac{\varphi}{g}$ als Funktion von ϑ] ersieht man, dass zur Zeit $t = 90$ Minuten beim Schalt 11 noch nicht der Endwert von $\frac{\varphi}{g}$, sondern erst 0·893 desselben erreicht waren. Führt man eine dem entsprechende Korrektur in die Berechnung ein, so ergibt sich die Funktion F in der Form:

$$F = \mu = \mu_0[1 + 0{\cdot}198\,\varphi + 0{\cdot}069\,\varphi^2] \qquad \text{---- (34)}$$

Auf Grund dieser Formel habe ich in den von Gann angegebenen Tabellen für jeden Zähigkeitswert μ das zugehörige wirksame Volum φ berechnet und die durch den Schalt g dividierten Zahlen φ — welche somit relative Werte des reduzierten ~~wirksamen~~ Volums Φ bilden — mit den zugehörigen Werten der reduzierten Zeiten ϑ zusammengestellt. Es zeigte sich, dass trotz der enormen Verschiedenheiten in den für verschiedene Konzentrationen geltenden Zähigkeitskurven für alle sehr nahe dieselbe Abhängigkeit zwischen dem reduzierten Volum Φ und

der reduzierten Zeit ϑ besteht. Als Beispiel seien die zwei extremen, auf den Schalt 1·1 und 4·0 bezüglichen Tabellen angeführt (wobei die Zähigkeiten ~~direkt~~ durch die beobachteten Ausflusszeiten ersetzt sind) ~~[illegible]~~

Schalt: 1·1 g.

t	μ	~~Φ~~	ϑ	Φ_{rel}
0	52·4	~~0·138~~	0	0·138
2	53·0	~~0·185~~	2·2	0·185
5	54·4	~~0·297~~	5·5	0·297
10	57·0	~~0·470~~	11	0·470
15	59·2	~~0·615~~	16·5	0·615
22	60·6	~~0·698~~	24·2	0·698
30	61·8	~~0·767~~	33·0	0·767
40	62·8	~~0·825~~	44·0	0·825
50	63·2	~~0·845~~	55·0	0·845
60	63·6	~~0·867~~	66·0	0·867
75	63·9	~~0·884~~	82·5	0·884
90	64·0	~~0·888~~	99·0	0·888

Schalt: 4·0 g.

t	μ	ϑ	Φ_{rel}
0	56·7	0	0·125
2	77·7	8	0·421
5	109·0	20	0·721
10	119·6	40	0·805
15	125·8	60	0·852
22	129·8	88	0·881
30	132·0	120	0·896
40	135·4	160	0·921
60	139·2	240	0·946
180	147·2	720	1·000

Nur die auf den Schalt 2·0 g. bezügliche Versuchsreihe fällt aus dem regelmässigen Bilde (wie übrigens schon in der Tabelle S. 27 ersichtlich) erheblich heraus, was wohl einer zufälligen Fehlerquelle zuzuschreiben ist. Die graphische Darstellung der auf die Werte des Schaltes 1·1, 1·5, 2·5, 3·0, 4·0 g. bezüglichen Φ, ϑ Werte (Fig. 3) führt uns den Grad der Ähnlichkeit noch besser vor Augen. Als angenäherter empirischer Ausdruck jenes Zusammenhanges ist in dieselbe auch die Kurve

$$\Phi = 0{\cdot}131 + 0{\cdot}869\left[\frac{\vartheta}{\vartheta + 3{\cdot}94}\right]^3 \qquad \text{---(35)}$$

eingezeichnet, auf welche wir sofort zu sprechen kommen.

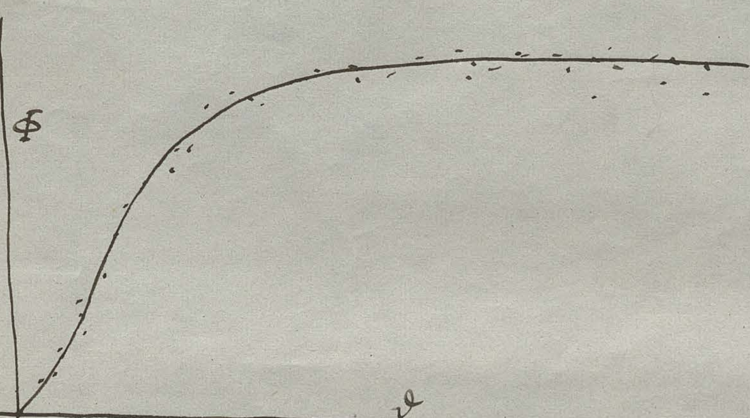


Fig. 3.

Mit Aufwand grösserer Rechenarbeit liessen sich die Koeffizienten in den bei den empirischen Formeln gewiss noch passender bestimmen, so dass die noch bestehenden Abweichungen verringert würden, aber auch so dürfte diese Zusammenstellung genügen, um die Existenz des theoretischen Ähnlichkeitsgesetzes klarzulegen, welche in den direkten Viskositätskurven bis zur Unkenntlichkeit verhüllt ~~[illegible]~~ war.

Als Detail, welches in der Figur nicht zur Geltung kommt, sei noch bemerkt, dass die angenommene gemeinsame reduzierte Kurve (35) im ersten Augenblick horizontal verläuft, dann

rasch ansteigt und für den Wert $\vartheta = 394$ einen Wendepunkt besitzt. Sie erinnert also wirklich an autokatalytische Reaktionskurven und es scheint dies die in neuerer Zeit so häufig geäusserte Ansicht zu stützen, dass der Mechanismus der Koagulation tatsächlich autokatalytischer Natur ist.

Nur um zu zeigen, ~~wie unbegründet~~ dass ein solcher Schluss nicht notwendig ist, wollen wir zeigen dass auch ~~aus~~ unsere Formeln (24), welche nichts mit Autokatalyse zu tun haben, ähnliche Folgerungen ~~zu folgern~~ ableiten lassen. Im Falle eines Aggregates kugelförmiger Teilchen ist selbst bei der dichtesten Anordnung das „wirksame Volum" in einem bestimmten Verhältnis ($\frac{3\sqrt{2}}{\pi}$ mal) grösser als das Substanzvolum, und zwar besteht das Zusatzvolum aus lauter kongruenten Raumteilen von gewisser, durch vier konkave Kugelflächen und vier Ebenen begrenzter Gestalt, wie solche beim Zusammentritt von vier einander berührenden Kugeln entstehen. Wird das Volum eines solchen Raumteiles mit σ, das Kugelvolum mit ω bezeichnet, so kann als „wirksames Volum" eines Aggregates von 4 Kugeln die Grösse $4\omega+\sigma$ angesehen werden, als Volum von 5 Kugeln: $5\omega+2\sigma$; 6 Kugeln: $6\omega+3\sigma$ u.s.w., indem ~~bei~~ jedesmal bei Hinzutritt einer neuen Kugel ein Zuwachs $\omega+\sigma$ in Rechnung zu stellen ist.

Das gesammte wirksame Volum des Kolloids, welches die Teilchenzahlen $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \ldots$ enthält, wäre demnach, mit Benützung von (24)

$$\varphi = (\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3)\omega + \nu_4(4\omega+\sigma) + \nu_5(5\omega+2\sigma) + \nu_6(6\omega+3\sigma) + \ldots$$

$$= \omega \sum k\nu_k + \sigma \sum k\nu_{k+3} = \omega\nu_0 + \sigma\nu_0\left(\frac{t}{t+T}\right)^3$$

und für das reduzierte Volum

$$\Phi = \omega + \sigma\left[\frac{t}{t+T}\right]^3 \qquad (36)$$

~~Es~~ würde man somit theoretisch genau dieselbe Formel ableiten wie jene (35), welche wir als angenäherten empirischen Ausdruck der Messungen Gann's fanden.

Trotz dieser Übereinstimmung möchte ich dieser Formel keinen grösseren Wert beilegen, da einerseits die empirischen Grundlagen, namentlich für das Gebiet kleiner t, unzureichend sind, andererseits die theoretische Voraussetzung unserer Betrachtung, die Kugelgestalt der Teilchen und deren Zusammenballen zu dichten Aggregaten, sich auf derlei zu Gelen koagulierende Kolloide wie $Al(OH)_3$ gewiss nicht anwenden lässt. Der prozentuell so bedeutende Einfluss*) des Gehaltes ~~an~~ auf die Zähigkeit der unkoagulierten Lösung beweist, dass schon das wirksame Volum der Primärteilchen ca. 50 mal grösser war als ihr Eigenvolum, und ~~der Wert des Verhältnisses $\frac{\sigma}{\omega}$ zeigt~~,

*) Denn das Glied 0·198 φ der Formel (34) entspricht dem Glied $\frac{5}{2}\varphi$ der Formel (32) Einstein's, also beträgt das wirksame Volum: $\varphi = 0·0792\ \Phi$. Der ~~...~~ einem Gehalt 1·1 g. $Al(OH)_3$ im Liter war somit $\varphi = 0·012$, während das Eigenvolum nur $\varphi = 0·0005$ sein konnte; es dient das nur zur allgemeinen Schätzung, denn eine exakte Interpretation ist durch die früher erwähnten Divergenzen zwischen den nach verschiedenen Methoden ausgeführten Viskositätsbestimmungen unmöglich gemacht.

der*) Wert des Verhältnisses $\frac{b}{w}$ zeigt, dass auch der Volumzuwachs während der Koagulation der Teilchen weit grösser ist als der obigen Theorie entspricht. Man kann sich das erklären, wenn man die Existenz von starren Wasserhüllen ~~auf~~ um die Teilchen annimmt, oder was mir plausibler scheint, wenn man annimmt, die Teilchen setzen sich aus Kristallnadeln, etwa nach Art von Schneeflocken zusammen.

Jedenfalls sehen wir, dass die Existenz des Wendepunktes in der reduzierten Zähigkeitskurve an sich noch durchaus keinen Beweis für einen autokatalytischen Mechanismus der Koagulation bildet und dass sich die systematischen Messungen von J. Gann in ganz ungezwungener Weise in unsere Theorie einordnen lassen.

Was aber die Viskositätsmethode im Allgemeinen anbelangt, so ist wohl ersichtlich, dass die theoretische Interpretation des rohen Beobachtungsmaterials erhebliche Schwierigkeiten bietet, dass aber eine ~~direkte~~ unmittelbare mathematische Formulierung desselben wohl empirische Interpolationsformeln liefert, aber wenig Aufschluss über den eigentlichen Mechanismus der Koagulationskinetik geben kann.

Doch scheint mir diese, durch ihre ~~[illegible]~~ leichte und allgemeine Anwendbarkeit bemerkenswerte Methode sehr geeignet, wenn es sich um die quantitative Vergleichung der Wirksamkeit verschiedener Elektrolytkonzentrationen handelt. Erweisen sich die betreffenden Viskositätskurven als ähnlich, so ermöglicht das Ähnlichkeitsprinzip eine Bestimmung der Wirksamkeitswerte ε durch direkte Vergleichung der betreffenden Zeitparameter. In etwas anderer Weise haben dies bereits Gann und Freundlich in jener Arbeit getan, indem sie die stark vom Elektrolytgehalt c abhängige Konstante k_1 der empirischen Formel (31), als Geschwindigkeitskonstante auffassten und die so gefundene Beziehung zwischen k_1 und c schliesslich durch zweikonstantige Formeln: $k_1 = k\,c^p$, [mit Exponenten ~~[illegible]~~ $2 < p < 8$] ausdrücken.

Es erscheint aber zweckmässiger, die Vergleichung direkt an den betreffenden Viskositätskurven auszuführen, da sonst die Verwendung der recht mangelhaft stimmenden empirischen Formel Fehler einführen und manche Einzelheiten verwischen kann, ~~abgesehen davon~~, und da überdies das direkte Verfahren weit einfacher ist.

So findet man durch direkte Vergleichung der Zeiten*), welche bei verschiedenem KCl-Gehalt gewissen Viskositätswerten entsprechen, dass die Ähnlichkeit hier nicht exakt besteht, und zwar dass die relativen Werte der Koagulationszeiten für 60, 70, 80, 100 Millimol i. L.-Gehalt im Verhältnis stehen von:

*) a. a. O. Tabellen XVI, XXI, XXIII, XXV.

$$T_{100} : T_{80} : T_{70} : T_{60} = 1 : 2.75 : 5.92 : 12.7$$

was mit den von Gann und Freundlich berechneten Verhältniszahlen auch angenähert übereinstimmt. Dies scheint wie schon erwähnt, allgemein für die anorganischen einwertigen Anionen zu gelten.

Ziehen wir aber beispielsweise die auf 5 und 8 Millimol K-Salizylat bezüglichen Zahlenreihen (Tab. XXXIX) in Betracht, so finden wir nachstehende Zeiten t_5 und t_8 für die zugehörigen Viskositätswerte μ:

μ	52.4	52.5	52.9	53.8	55.0	57.7	62.0	65.7	67.4	68.7	70.1
t_5	0	12.5	30	56	78	107	135	168	186	206	240
t_8	0	2	5	10	15	22	30	40	50	60	75
t_5/t_8		6.3	6.0	5.6	5.2	4.9	4.5	4.2	3.7	3.5	3.0

Die von jenen Autoren angewendete Berechnungsmethode lässt da die wichtige Tatsache gar nicht erkennen lassen, dass hier das Verhältnis der zu grossen Viskositätswerten gehörigen Zeiten stetig abnimmt; es besteht da streng genommen überhaupt keine Ähnlichkeit und die Vergleichung der Geschwindigkeitswerte hat da keinen rechten Sinn, weil eben die beiden Prozesse anders verlaufen. Noch auffälliger sind die Anomalien meistens bei mehrwertigen Ionen, indem bei denselben die schliesslich resultierenden Endwerte der Zähigkeit bei verschiedenem Elektrolytgehalt sehr verschieden sind, und Gann und Freundlich erblicken darin wohl mit Recht einen Zusammenhang mit der starken Adsorbierbarkeit jener Ionen.

Ein eingehendes Spezialstudium eines derartigen Falles, unter ausgiebiger Variation des Kolloid- und Elektrolytgehaltes, könnte vielleicht auch eine Entwirrung dieser komplizierteren Vorgänge vom Standpunkt unserer Theorie ermöglichen.

VII. Vergleich mit chemischer Kinetik.

Es ist naheliegend, unsere Koagulationstheorie mit den Erscheinungen der chemischen Kinetik in Parallele zu bringen, um zu sehen, ob sich der Mechanismus der letzteren nicht auf diese Weise unserem Verständnis näher bringen lässt. Vor Allem ist da natürlich der grundlegende Unterschied zu konstatieren, dass die chemische Bindung nur eine geringe Zahl von Atomen oder Atomgruppen, nach den Grundsätzen der Wertigkeit, zu einem Molekül vereinigt, während die Koagulation sukzessive immer grössere, ohne Grenzen wachsende Komplexe bildet.

Um also Analoges zu vergleichen, müssten wir einerseits eine bimolekulare Reaktion, andrerseits den S. 14 behandelten Idealfall heranziehen, bei welchem nur die

Bildung von Doppelteilchen aus einfachen berücksichtigt, aber letztere sodann von der weiteren Mitwirkung ausgeschlossen werden. Ein solcher Prozess würde der Reaktionsgleichung (16) genügen.

[illegible]

Setzt man den Wirkungsradius gleich dem Teilchendurchmesser so würde die ~~Also wäre die Dauer der~~ Koagulationszeit T ~~..~~ $\left(= \frac{3}{4} \frac{N}{H\Theta} \frac{\mu}{\nu_0}\right)$ bereits bei einer Teilchenzahl $\nu_0 = \frac{1}{3} \cdot 10^{12} N$, d. i. für $\frac{1}{3} \, 10^{9}$ normale wässerige Lösung nur eine Sekunde betragen. Die meist studierten Prozesse der (irreversiblen) chemischen Kinetik verlaufen also in Zeiträumen von ganz anderer — ~~..~~ 10^6 bis 10^9 mal grösserer — Grössenordnung als die entsprechenden Koagulationserscheinungen. Formell könnte man dem Rechnung tragen, indem man einen äusserst kleinen Wirksamkeitskoeffizienten ε einführt, so dass auf viele Millionen Zusammenstösse zweier Atome nur ein wirksamer entfallen würde. Doch gewinnt man dadurch wenig an Einsicht in das Wesen des Vorganges. Während bei der raschen Koagulation die Geschwindigkeit ausschliesslich durch die Diffusionsbewegungen bestimmt wird, und ein jeder Zusammenstoss wirksam ist, kommt bei echt chemischen Reaktionen offenbar in erster Linie die Hemmung des Vorganges infolge einer unbekannten, beim Zusammenstoss wirksamen Ursache in Betracht. Dabei muss der Koeffizient ε mit steigender Temperatur bedeutend zunehmen, da die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen für 10° Temperaturerhöhung meist auf das 2–2·5 fache steigt, während die Veränderlichkeit der Zähigkeit μ in der Formel für T nur eine Zunahme von cca. 20% bewirken würde.

Bekanntlich hat sich Boltzmann in seiner Dissociationstheorie durch Betrachtung der Gleichgewichtszustände zu der Annahme gezwungen gesehen, dass der Bereich chemischer Anziehung auf einzelne „empfindliche" Bezirke beschränkt ist, da sonst, im Falle sphärischer Symmetrie derselben, die Atome eben in ~~ähnlicher~~ solcher Weise koagulieren (oder dissoziieren) müssten wie das bei Kolloiden stattfindet. Dass aber jene empfindlichen Bezirke nur einen so minimalen Teil der Atom-Oberfläche einnehmen sollten, ist wohl sehr unwahrscheinlich und eher ist anzunehmen, dass die Unwirksamkeit der meisten Zusammenstösse auf anderen Ursachen ~~z. B. dem Energie den Bedingungen für Energieausgleich bei~~ beruht. Jedenfalls sehen wir, dass Koagulation und chemische Reaktion zwei Extreme darstellen, zwischen denen es wohl Übergangsglieder geben wird, die aber in Bezug auf den inneren Mechanismus gewiss ganz wesentliche Unterschiede aufweisen.

Zusammenfassung.

I). Die Gesetze der Koagulationskinetik lassen sich nicht aus dem Studium einer einzigen, indirekt durch Koagulation beeinflussten Grösse (Zähigkeit u. dergl.) ableiten, da es ein eindeutiges Koagulationsmass nicht gibt. Relativ einfache Gesetze sind nur für die zeitliche Veränderlichkeit der Anzahlen der Teilchen oder Aggregate verschiedener Kategorien zu erwarten.

II). Als Grundlage einer mathematischen Koagulationstheorie wird angenommen, dass nach Versetzung einer kolloiden Lösung mit einem Elektrolyten gewisse, die Teilchen umgebende Anziehungsbereiche in Wirkung treten, dass aber die Brown'sche Bewegung eines jeden Teilchens unverändert vor sich geht, solange dasselbe sich nicht im Anziehungsbereich eines anderen befindet. Die Art und Grösse jener Anziehungsbereiche hängt in einer erst näher festzustellenden Weise mit der Elektrolytkonzentration und der dadurch bewirkten Änderung der elektrischen Doppelschichte zusammen.

III). Für den Grenzfall „rascher" Koagulation, infolge relativ grossen Elektrolytzusatzes, kann man annehmen, dass ein jedes Teilchen, sobald sein Mittelpunkt in den Anziehungsbereich eines anderen tritt, für immer mit demselben vereinigt bleibt. Unter Voraussetzung kugelförmiger Anziehungsbereiche und gewisser die Rechnung vereinfachender Annahmen lassen sich dann für die Anzahlen der Teilchenkomplexe bestimmter Art, welche sich aus einem ursprünglich gleichförmigen Kolloid in der Zeit t gebildet haben, Formeln (23, 24) ableiten, welche das einfachste Schema eines idealen Koagulationsverlaufes darstellen. Dieselben entsprechen in Bezug auf die Abhängigkeit vom Kolloidgehalt der bimolekularen Reaktionsgleichung.

IV). Diese Formeln stehen mit vorläufigen, von Zsigmondy an koagulierenden Goldlösungen ausgeführten Teilchenzählungen in genügender Übereinstimmung; es folgt aus ihnen, dass die Grössenordnung der Anziehungssphäre in jenen Fällen ungefähr dem Teilchendurchmesser entspricht, d. h. dass die Teilchen sich beinahe berühren müssen, damit merkliche Anziehung eintrete.

V). Durch Einführung der Annahme, dass von den Zusammenstössen der Teilchen nur ein gewisser konstanter Bruchteil ε zur Vereinigung führt, lässt sich obige Koagulationstheorie erweitern, so dass sie auch als einfachstes Schema der langsamen, bei geringem Elektrolytzusatz stattfindenden Koagulation dienen kann.

VI). Von diesem Standpunkt aus lassen sich sowohl die Messungen H. Paine's, wie auch jene welche J. Gann bei Verwendung einwertiger anorganischer Koagulatoren

angestellt hat, in vollkommen befriedigender Weise interpretieren. Insbesondere erweisen sich die beiden, auf die Abhängigkeit ~~d~~ von der Konzentration des Kolloids und des Koagulators bezüglichen Ähnlichkeitsgesetze als gültig. ~~Die Ver~~ Die bei Verwendung mehrwertiger oder anorganischer Ionen auftretenden Anomalien dürften entweder auf einer Abhängigkeit des ε von der Teilchengröße oder auf der Veränderung der Konzentration infolge Adsorption des Koagulators beruhen.

VII). ~~Die~~ „Rasche" Koagulation ~~und die~~ chemische Reaktionsprozesse bilden zwei entgegengesetzte Extremfälle. Erstere ist ein reines Diffusionsphänomen, bei letzteren bewirkt eine noch unbekannte, mit der Wertigkeit zusammenhängende Ursache, dass nur ein ganz minimaler Teil der Molekularstöße zu chemischer Vereinigung führt.

Krakau, Juli 1916.

Adresse d. Verfassers: Prof. Dr. M. v. Smoluchowski

Krakau, Studencka 27

b) I

Für Zeitschrift f. physikalische Chemie

Abgesendet an Zsigmondy 11/8 1916

[76]

Ar. Zeit. f. phys. Chem. 92
[129-168]

Versuch einer mathematischen

Eine Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen.

von

M. v. Smoluchowski

Einleitung.

So sehr auch bis heute die Literatur über Koagulation kolloider Lösungen angewachsen ist, sind doch unsere Kenntnisse betreffs des quantitativen Verlaufs des Koagul. Prozesses sowie betreffs des Mechanismus des ganzen Vorganges äusserst mangelhaft. Die meisten Forscher begnügen sich mit qualitativen Beobachtungen oder stellen ihre Messungsresultate in Tabellen oder Curvenform wiederzugeben, da der mathematische Wiedergabe derselben auf aussergewöhnliche Schwierigkeiten stösst.

~~Kein Versuch gemacht, eine mathematische Theorie der Kinetik dieser Prozesse in deduktiver Weise zu entwickeln.~~ Und ist auch das auf diesem Gebiete bisher Erreichte [illegible]. In den interessanten Arbeiten von H. H. Paine, S. Miyazawa, N. Ishizaka, H. Freundlich und dessen Mitarbeitern, Gann, wird allerdings eine mathematische Formulierung des durch Elektrolyte usw. hervorgerufenen Koagulationsvorganges versucht, indem ein empirisches Versuchsmaterial zu Grunde gelegt und derselben in empirischer Formulierung sowie eine Aufstellung nach Analogie mit den Gleichungen der chemischen Kinetik angestellt wird [illegible] (mit Vorsicht) begnügen.

wie überhaupt fast gegen alle diese Arbeiten ein schwer wiegender Einwand zu erheben ist (wie auch Westgren hervorhebt), der Umstand, dass sie auf Eigenschaften wie Zähigkeit, relative Menge der unter bestimmten Bedingungen in Lösung befindlichen Substanz, Lichtdurchlässigkeit, welche ~~in sehr komplizierter~~ Jene Grössen hängen in äusserst verwickelter und grösstenteils unbekannter Weise, sowohl von der Anzahl, wie der Grösse, Gestalt, Struktur u. s. w. der Kolloidteilchen, bzw. der sich allmählich stufenweise sukzessive bildenden Aggregate ab und bilden daher nicht ein Material, welches [illegible] direkte eindeutige Schlüsse auf den Mechanismus der Koagulation zu ziehen könnte.

Man kann ebensowenig erwarten, einfache und allgemeine Es ist gewiss ein grosser Vorteil, dass diese Eigenschaften als Funktion der Koagulation in einer quantitativ genau zu verfolgenden Weise ändern, aber Gesetze für dieselben zu finden, wie etwa für den Dampfdruck, die Zähigkeit oder die optischen Eigenschaften einer Flüssigkeit, welche aus zwei in Reaktion stehenden Substanzen Komponenten zusammengesetzt ist besteht. Einfache Gesetzmässigkeiten bestehen in letzterem Falle nur für die Änderungen der Molekülzahlen; ebenso sind sie bei der Koagulation nur für die Änderungen der Anzahlen von Teilchen bestimmter Gattungen zu erwarten, nicht für den resultierenden Gesamteffekt. Von diesem Standpunkt aus wären als rationelles Versuchsmaterial nur direkte (in bestimmten Zeitintervallen vorgenommene) Teilchenzählungen anzusehen (vgl. Galecki's Arbeit), wie sich solche nach Zsigmondy's Methoden an kolloiden Goldlösungen ausführen lassen; vorläufige von Zsigmondy gütigst mitgeteilte Messungen (sollen auch im Folgenden) den ersten Prüfstein für unsere Theorie bilden.

(A) (C) Dass aber überhaupt der deduktive Aufbau der Theorie einer empirischen [illegible] in unserem Fall

Wir werden sehen, dass sie tatsächlich [illegible] Zsigmondy's Messungen in genügender Weise darstellt / wiedergibt

und vielleicht werden wir vermuten, dass auch gewisse Haupt-Resultate der früheren Arbeit in ihr eine befriedigende Erklärung finden.

Testet alle .... mangelt es noch ..

und es erscheint [illegible] schwierig zu entscheiden

welche der von verschiedenen Autoren verfochtenen Vorstellung

man als Grundlage d. K. Th. auswählen [illegible]

Hardy, welcher diesen Zusammenhang zuerst bemerkte, wollte ihn durch eine Schutzwirkung der elektr. Doppelsch. der Teilchen erklären, indem ~~bei Bewegung~~ das Niedersinken der Teilchen ~~entstehende~~ Dorn'sche elektrische Ströme hervorrufen müsste, die der Bewegung entgegen wirken müssten. ~~Dieser Effekt~~ Ein solcher Effekt besteht zweifellos tatsächlich, doch kommt er praktisch nicht in Betracht *), überhaupt würde das Zusammenballen der Teilchen, der primäre Vorgang ~~und das Niedersinken die Folgeerscheinung~~ bildet, auf diese Weise nicht erklärt werden.

*) Die Theorie desselben habe ich unter [illegible] in

Versuche sehe:

D 13

~~mathematischen Formulierung ... ist auf eine Anregung ... zurückzuführen~~, welcher sich an mich brieflich mit der Frage wandte, ob sich nicht auf Grund einer bestimmten, im Weiteren näher darzulegenden Vorstellungsweise eine mathematische Theorie der Koagulation aufbauen lasse.

Diese Theorie, um aber natürlich selbstverständlich nicht mit einem Schlag eine definitive Aufklärung des ganzen Koagulationsproblems geben will, sondern sie bezweckt vorerst nur eine mathematische Formulierung des Mechanismus dieser Erscheinung. Dabei wird in erster Linie der Grenzfall der „raschen" Koagulation ins Auge gefasst. Es scheint mir aber, dass man die Untersuchung teilweise in etwas modifizierter Gestalt auch auf langsame Koagulation übertragen lässt, und dass sie ein Mittel bilden dürfte, die komplizierten Koagulationsvorgänge (deren Gebiete stellenweise) zu entwirren und die vorher erwähnten experimentellen Untersuchungen theoretisch verwertbar zu machen. B

C Das berechtigt zur Hoffnung, dass sie sich als vorläufige Wegweiser bei weiteren derartigen Untersuchungen nützlich erweisen dürfte.

Physikalische Grundlagen der Koagulationstheorie.

~~Da im Grunde eine konkrete Vorstellung über den Mechanismus des Koagulationsvorganges zu Grunde gelegt werden soll, gestatte ich mir die diesbezüglich geäußerten Vermutungen Theorien kurz~~ (leider trotz aller Mühe noch so sehr im Dunkeln liegenden)

Von vornherein erscheint es riskant, eine bestimmte Vorstellung über den Mechanismus der Koagulation als Grundlage theoretischer Berechnung auszuwählen, wenn man bedenkt, wie sehr die diesbezüglich von verschiedenen Autoren geäußerten Vermutungen auseinandergehen und wie sehr es trotz aller (auf diese Untersuchungen verwandten) Mühe noch an einer klaren Erkenntnis der wirksamen Ursachen mangelt.

Das eine wird heute wohl allgemein anerkannt, dass die koagulierende Wirkung der Elektrolyte zunächst auf ein elektrisches Phänomen ist, bei welcher mit Veränderungen der Teilchenladung zusammenhängt (parallel geht und ... durch elektrische ... aus der ... der elektr. Kataphorese bekannten).

Nach Bredig handelt es sich um eine Erscheinung, welche den Veränderungen der Oberflächenspannung von Quecksilber infolge Polarisation analog ist; die Ursache der Koagulation wären Kapillarkräfte, welche im isoelektrischen Punkte ein Maximum erreichen. Dann wäre begreiflich, dass daselbst die Koagulationsgeschw. ein Maximum erreichen müsste, aber die Stabilität der Lösung unterhalb des Schwellenwertes der Elektrolyt-Konzentration wäre unbegreiflich. Auch fand F. Ellis bei Öl-Emulsionen keinen Zusammenhang mit der Oberflächenspannung; wenn also auch meiner Meinung nach Kapillarkräfte bei dem Vorgang eine Rolle spielen dürften, kann doch der Zusammenhang der elektrostatischen kein einfacher sein.

Billitzer fasst die Koagulation als direkte Anziehungswirkung der Ionen auf die geladenen Teilchen auf. So einfach kann aber der Mechanismus sicher nicht sein, denn da wären die spezifischen Eigentümlichkeiten Unterschied in der Wirksamkeit verschiedener Ionen unerklärlich.*) In Anbetracht des Unterschiedes der Beweglichkeit müssten übrigens die Ionen an die Teilchen anlagern, und nicht umgekehrt, und müssten daselbst elektrische Doppelschichten entstehen, — falls solche nicht schon von Anfang an bestanden hätten.

*) [illegible] Z. 11, 115 wendet sich gegen diese Erklärung aus anderen Gründen

[illegible]

*) Auch die vorliegende Arbeit bezieht sich nur auf den Akt der Koagulation von typischen Hydrokolloiden, wie die des Goldes oder ähnlicher charakteristischer Kolloide; die Erscheinungen fallen ausserhalb des Rahmens dieser Studien.

doch haben sich auf diese Weise (bisher klare Gesetzmässigkeiten ergeben (Paine, Freundlich), indem sogar gewisse Sätze die anfangs aufgestellt wurden bei exakterer Prüfung (Sam.) unhaltbar zu sein schienen.

Sind schon diese empirisch induktiven Untersuchungen auf solche Schwierigkeiten gestossen, so ist es nicht zu wundern, dass eine deduktive mathematische Theorie der Koagulationskinetik bisher nie versucht wurde.

Andererseits könnte man zwar die Erfolglosigkeit der bisherigen Versuche zu einem Verständnis der hiergültigen Gesetze zu gelangen, als einen Grund auffassen, es auf dem umgekehrten, den deduktiven Weg zu versuchen und wenigstens gewisse theoretische quantitative Leitgedanken auszuarbeiten, welche eine Ergänzung bei der Bearbeitung dieses [Gebietes] geben könnten.

(A) Im Folgenden wird nun ein derartiges theoretisches Schema der Koagulationskinetik entwickelt werden, das überdies infolge einer Anregung Prof. Zsigmondy's ausgearbeitet ist,

(B) Hiermit kommen wir auf die kritische Frage zurück, warum die empirischen induktiven Methoden zu keinen Erfolgen geführt haben. Vor Allem daran liegt, dass in fast allen bisherigen Arbeiten gewisse Grössen, wie z. B. ohne nähere Begründung als Mass der Koagulation betrachtet wurden, während es in Wirklichkeit gar kein „Mass der Koagulation" gibt, indem die Koagulation ein komplizierter Vorgang ist, der sich gar nicht durch eine einzige Variable darstellen lässt.

*) Vergl. J. Reitstötter Ann. d. Ph. 27, 186, 1908; A. Galecki Z. anorg. Ch. 74, 174, 1912, Koll. Z. 10, 169, 1912.

Leider ist aber ihre Anwendung vorderhand auf wenige derartige Fälle beschränkt und mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Nun gelang es in letzter Zeit Zsigmondy seine Methoden zu vervollkommnen und worüber d... an anderer Stelle berichtet wird, und ist in Zukunft zu hoffen, dass auf diese Weise grösseres, exakt definiertes Versuchsmaterial erhalten werden wird.

38 3

Es ist überhaupt zu betonen, dass man sich die „Teilchenladungen" nicht als (wie dies so häufig geschieht) isolierte (freie) elektrostatische Ladungen (nach Art der Ladung von Nebeltröpfchen in Luft)*) vorstellen darf, da die Teilchen ja in einem elektrolytisch leitenden Medium eingebettet sind. Was man kurz „Teilchenladung" nennt, ist die Ladung der Innenbelegung der elektrischen Doppelschichte, welche den Ruhezustand durch die der entgegengesetzt geladenen Ionen (?) kompensiert wird.

[*) Vergl. Smoluchowski …

und Bewegungsvorgänge kommen nur infolge der Verschiebung der beiden Doppelschichtbelegungen zustande. (?) der entgegengesetzten Übereinstimmung der elektrosmotischen und kataphoretischen Erscheinungen mit der H. Th. und deren Grundlagen, welche eines der wenigen so dargestellten Resultate auf diesem Gebiete bildet, wird man die Vorstellung der Doppelschicht nicht ohne zwingenden Grund verlassen dürfen.
[Koll. Z. 9, 159]

Hiermit ist auch die Unhaltbarkeit der Theorie E. Hatschek's nachgewiesen, derzufolge die Stabilität der Kolloide (eine Wirkung) der elektrostatischen Abstossung der Teilchen (einfach nach Coulombs Gesetz zu berechnen) wäre, somit nach Massgabe der fortschreitenden Entladung der Teilchen sich vermindern müsste.

Besässe jedes Teilchen einer kolloiden Öl-Wasser Emulsion eine freie Ladung von der Grössenordnung 4.4. 10^{-7} (elektrost. Einh.) (wie Hatschek annimmt, – und zwar ohne compensierende Gegenladung –), so wären in einem Trinkglas voll derartiger mässig konzentrierter Lösung nach Hatschek 3. 10^{16} offenbar bereits Ladungen von der Grössenordnung 10^{6} vorhanden, welche nach Aussen hin ganz kolossale elektrostatische Wirkungen ausüben müssten, (sämtliche Teilchen sofort an die Aussenfläche treiben und überhaupt).

Hievon ist keine Spur zu bemerken, die Lösung verhält sich im normalen Zustande nach Aussen elektrisch neutral.

→ Beilage p. (2)

Einen anderen Gedanken hat H. Freundlich*) geäussert; demgemäss wäre die Koagulation durch zufällige asymmetrische und dem entsprechende Potential-Ladungsunterschiede der Teilchen bewirkt, welche beim Zusammentreffen der Teilchen ein Durchbrechen der (viskosen) trennenden Flüssigkeitsschichte begünstigen sollten, ähnlich wie (gemäss Versuchen von Rayleigh und Kaiser) die Vereinigung von Wasserstrahlen, Wassertröpfchen, Seifenblasen u. dgl. durch Anlegung relativ geringer Potentialunterschiede beschleunigt wird. Die Ursache des letzteren Vorganges ist nun offenbar in der Ansammlung sehr bedeutender entgegengesetzter Ladungen an den beiden Belegungen der dünnen trennenden Luftschichten zu suchen, welche erhebliche Druckkräfte hervorrufen kann (und das Durchbrechen der trennenden viskosen Schichte an der dünnsten Stelle … anstehend). Analoge Wirkungen wären also erst zu erwarten, sobald die zufälligen Asymmetrien einen Vorzeichenwechsel der Ladungen bedingen würden, d. i. in unmittelbarer Nähe des isoelektrischen Punktes, während den Versuchen von F. Powis (Z. phys. Ch. 89, 186, 1914) zufolge (z. B. bei Ölemulsion) Koagulation schon dann einsetzt, wenn die Potentialdifferenz der Doppelschichte vom ursprünglichen Wert 0·046 Volt nur um 0·03 Volt beträgt, also die Teilchenladung sich auf % vermindert hat. Übrigens scheint mir, dass der Zähigkeitswiderstand**) der trennenden Flüssigkeitsschichte wie auch jene Effekte nur bei kinetischen Vorgängen eine Rolle spielen, aber nicht für die Bedingungen eines statischen Gleichgewichts massgebend sein können. Durch die Stabilität und sogar Reversibilität mancher Kolloide (vom Odén's kolloide Schwefellösung) ist aber der Gleich-

**) Er wirkt nicht nur der Annäherung zweier Teilchen sondern ebenso auch deren Trennung entgegen.

5

dass es aber keine Fernkräfte (von den Teilchen stammende) sind, sondern Kraftwirkungen, die erst bei Berührung merklich werden

(2) Dass wie Pappadà gefunden hat, die Wirksamkeit der einwertigen (anorganischen) Ionen parallel geht mit ihrer Wanderungsgeschwindigkeit ist gewiss eine sehr interessante Tatsache, aber sie beweist durchaus nicht jene Theorie, denn nach bekannten Grundsätzen der Molekularkinetik ist ja die (mittlere kinetische Energie eines jeden Kations und Anions gleich und zwar ebensogross wie jene eines neutralen Moleküls, und die Unterschiede in der Wanderungsgeschwindigkeit beruhen auf Grössenunterschieden der Ionen (eventuell mit ihrer Wasserhüllen) und dem entsprechend verschiedener Diffusionsbeweglichkeit. (3)

(1) Es ist übrigens durch Svedbergs [Existenz d. Moleküle Leipzig] Messungen direkt experimentell nachgewiesen worden, dass die Intensität der Br. B. durch Elektrolytzusatz nicht beeinflusst wird. Sie ändert sich erst sekundär, entsprechend dem durch jenen die Koagulation hervorgerufenen Grössenwachstums der zur Beobachtung gelangenden Teilchen. Damit ist die Unhaltbarkeit jener Theorien erwiesen, welche die Koagulation auf Änderungen der Br. B. zurückführen. Dies bezieht sich auch auf N. Pappadàs Überlegungen, denen zufolge jene als Ursache der Koagulation angesehene Verminderung der Br. B. durch die Stärke der abstossenden Ionen hervorgerufen wäre. (2) Es ist aber überhaupt nicht

(3) Es ist übrigens klar, dass die trennende Wirkung der molekularen Agitation überhaupt nicht in Betracht kommt, falls die gesamte Anziehungsarbeit zweier Teilchen gross ist im Vergleich zur mittleren kinetischen Energie ($\frac{1}{2}\frac{HT}{N} = 10^{-14}$ erg) Sie könnte somit wohl bei den reversiblen Gleichgewichtszuständen eine Rolle spielen, wo Koagulations- und Peptisationstendenz sich die Wage halten, nicht aber bei den vom Gleichgewicht weit entfernten irreversiblen Koagulationsvorgängen welche im Folgenden ausschliesslich betrachtet werden. (4)

*) Wie erwähnt, wurde mir dieselbe (zuerst brieflich von Zsigmondy vorgeschlagen wurde; ich nahm mich diesen Gedanken bereitwilligst an, da er ganz meinen eigenen Anschauungen entspricht und eine nur wenige hypothetische Elemente enthaltende Umschreibung der Tatsachen zu sein scheint.

Wir ersetzen also die zweifellos kontinuierlichen Übergänge durch einen diskontinuierlichen Sprung, was voraussichtlich keine grossen Fehler involvieren dürfte und die mathematische Überlegung sehr vereinfacht, indem es dann nicht mehr auf die Grösse und Verteilung der Kräfte sondern nur auf die Grösse des Attraktionsbereiches ankommt.

Es ist also eine in gewissem Sinne provisorische Theorie, die nur einen ersten Schritt zur endgültigen Lösung bildet, aber darum nicht weniger berechtigt ist. Ganz ähnlich reden wir ja in der Gastheorie von Molekülradien und benutzen diesen Begriff mit Vorteil, obwohl die Moleküle keine Kugeln sondern jedenfalls äusserst komplizierte (aus Elektronen und Kernen aufgebaute) Gebilde sind.

gerichts Charakter ~~der~~ des kolloiden Zustandes zweifellos nachgewiesen

~~Daher~~ Soviel scheint mir (sicher zu sein), dass die Abstossung oder Anziehung zwischen Kolloidteilchen, von welcher die Stabilität der Lösung oder deren Koagulation ~~beruht~~ abhängt, (auf notwendigerweise) ~~[illegible]~~ Kräfte konservativer Natur bedingt zurückzuführen ist kommen muss. ~~Dass ist~~ Von vornherein wäre ~~gewiss~~ (wohl im Allgemeinen) zu erwarten, dass sich die Teilchen (bei genügender Annäherung) infolge der Kapillarkräfte anziehen; welche wohl (in Wirklichkeit mit Rücksicht [illegible]) eine wesentliche Rolle spielen dürfte- ~~und das Problem scheint die zu lösende Aufgabe besteht darin, zu erklären~~ ~~warum die elektrische Doppelschicht eine Vereinigung verhindert.~~ dass eine Vereinigung ~~sie sich~~ unter normalen Umständen nicht eintritt, ist also wohl auf eine Schutzwirkung der elektrischen Doppelschichte zurückzuführen welche ~~[illegible]~~ man sich nach Art eines Gummipolsters veranschaulichen kann. ~~Durch~~ Der Elektrolytzusatz tritt infolge der von Freundlich nachgewiesenen Ionenadsorption eine teilweise oder völlige Entladung der Doppelschichte ein, welche ~~[illegible]~~ deren Schutzwirkung herabsetzt, so dass dieselbe von einem gewissen Konzentrationsverhältnis an nicht mehr genügt, das (Zusammenstossen und) Aneinanderhaften der Teilchen zu verhindern.

Bei Gummigutt ~~[illegible]~~ lösungen (Teilchen durchmesser) haben Costantin und Perrin in ganz exakter Weise nachgewiesen, dass deren Teilchen unter normalen Umständen mit einer Abstossungssphäre von der Grösse ordg umgeben sind. Es ist zu erwarten, dass diese sich bei Elektrolytzusatz verkleinern wird und ~~[illegible]~~ schliesslich in einer Anziehungssphäre ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ wird. Wird nämlich die Gummigutlösung schwach angesäuert, (beiläufig $\frac{1}{100}$ norm.) so bleiben die Teilchen an der Glaswand haften, sobald sie an dieselbe stossen, sind sie stärker angesäuert, so vereinigen sie sich auch untereinander zu Aggregaten, sobald sie ~~[illegible]~~ in Berührung geraten.

Bei alledem kommt natürlich noch zu jenen zwei ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ andere Kraftwirkungen noch ein dritter Faktor in Betracht, ~~[illegible]~~ welcher ~~[illegible]~~ (einerseits ein Zusammenstossen der Teilchen bewirkt, andrerseits aber deren dauernde) Vereinigung ~~der Teilchen~~ entgegenwirkt, nämlich die molekulare Agitation, ~~[illegible]~~ die sich (unter anderem) als Brown'sche Bewegung kundgibt. Doch ist diese eine Konstante ~~[illegible]~~ (wie die statistische Mechanik lehrt) (ab. nur von der Temperatur (nicht vom Elektrolytzusatz) abhängige) ~~[illegible]~~ Grösse, welche somit bei den durch Elektrolytzusatz hervorgerufenen ~~Veränderungen~~ Koagulations (Änderungen der Koagulationstendenz) nicht ~~in Betracht~~ mitwirkt. (1)

(5) Die obigen Ausführungen dürften ~~als Begründung~~ genügen um die Grundannahme unserer Theorie (der folgenden Theorie zugrunde liegende Annahme *)) verständlich zu machen. ~~Als Folgerung [illegible]~~ Handelt es sich nämlich um eine Berechnung der ~~[illegible]~~ bei vollständiger Teilchenentladung eintretenden Koagulation (irreversibler Kolloide) ~~[illegible]~~ ~~auf die Annahme zu gründen~~, so wollen wir annehmen, dass ein jedes Teilchen von einer Attraktionssphäre von gewisser Grösse umgeben ~~ist~~ wird, ~~[illegible]~~ so dass ein zweites Teilchen ~~[illegible]~~ ~~mit demselben vereinigen muss sobald es in jenen Bereich gerät,~~ ~~[illegible]~~ seine Brown'schen Bewegungen ungestört ausführt, solange es sich ausserhalb jenes Bereiches befindet, aber sich sofort mit jenem vereinigen muss, sobald es in ~~jenen~~ seinen Attraktions Bereich gerät.

~~[illegible]~~ Das Problem ~~Der~~ inneren Mechanismus der Attraktionskräfte, die Fragen inwieweit sie kapillarer oder elektrischer Natur sind, wie sie mit der Adsorption der Ionen zusammenhängen u.s.w. ~~[illegible]~~ wird also hierbei gar nicht berührt. Ihre Lösung bleibt einer zukünftigen Theorie der elektrischen Doppelschichten vorbehalten. *)

~~Für die uns im Folgenden interessierenden Erscheinungen kommt nur die Grösse des Attraktionsbereiches in Betracht~~

((Keine Beeinflussung der ... !!

Zurückführung dieser Erscheinung auf
Die Annahme elektrostatischer in Entfernungen von der Größenordnung des Durchmessers der Teilchen abstandswirksamer Kräfte ist also gewiss unhaltbar und wir müssen Kraftwirkungen annehmen, die erst bei unmittelbarer Annäherung der Teilchen wirksam werden.

(Sonst Holzschuhs Beobachtung der Art d. Kugeln [illegible] ganz [illegible]

*) Kapillarchemie p. Koll. Zeitschr. 12,
in etwas abgeänderter Form Pauli Koll. Zeitschr. 11, 119,

*)

Unterschied in der Ladungsgröße bedingen [illegible] und für sich durchaus keine Vereinigungstendenz geladener Teilchen, solange das Vorzeichen dasselbe ist, ebenso wie zwischen ein- und mehrwertigen Kationen nicht das mindeste Bestreben einer Vereinigung besteht.

Theorie der raschen Koagulation

Darstellung der mathematischen Koagulationskinetik

Aus unseren Überlegungen folgt somit, dass die Theorie der bei vollständiger Entladung der Doppelschicht eintretenden „raschen" Koagulation soll im Folgenden unter der Annahme näher ausgeführt werden, dass es sich um eine Lösung*) handelt die ursprünglich aus lauter gleichgroßen kugelförmigen Teilchen besteht, deren Anzahl pro Volumeinheit mit ν_0 bezeichnet werden soll. Im Augenblicke $t=0$ sollen sämtliche Teilchen (infolge des Elektrolytzusatzes) mit Anziehungssphären vom Radius R umgeben sein, derart dass die Teilchen (eben infolge jener Anziehungen) ihre Molekular-Brown'schen Bewegungen ungestört in normaler Weise ausführen, bis zum Augenblicke wo der Mittelpunkt eines Teilchens in die Anziehungssphäre eines zweiten fällt. Von diesem Moment an soll das betreffende Paar ein untrennbares Ganze bilden, welches seine Brown'schen Bewegungen mit einer der Vergrößerung des Volums entsprechend verminderten Geschwindigkeit fortsetzt. Durch Angliederung eines weiteren Primärteilchens an das Doppelteilchen kann aus dem Doppelteilchen mit der Zeit ein dreifaches oder durch Angliederung eines zweiten Doppelteilchens ein vierfaches entstehen und in dieser Weise wird der Koagulationsprozess fortschreiten, bis sich alle Teilchen in eine zusammenhängende Masse verwandelt haben.

*) dadurch von „Suspension" unterscheidend, dass man die Sedimentationsaufolge der Schwerkraft (wegen der Kleinheit der Teilchen) nicht in Rechnung zu ziehen braucht

Die zu lösende mathematische Aufgabe besteht in der Berechnung der zur Zeit t existierenden Anzahlen von einfachen, doppelten, dreifachen ... Teilchen, auf Grund der Angaben der Größen, welche das ganze System charakterisieren, nämlich der ursprünglichen Anzahl ν_0, der Größe des Wirkungs-Radius R und der Geschwindigkeitskonstante D der Brown'schen Bewegung (welch letztere zugleich identisch ist mit der Diffusionskonstante der Kolloidlösung gegenüber dem Lösungsmittel). Vor Allem lassen sich nun gewisse Schlüsse ohne spezielle Berechnung, schon auf Grund allein aus der Tatsache ziehen, dass der Koagulationsverlauf eine Funktion jener drei Größen sein soll. Aus dem Schema der Dimensionen:

$$\begin{cases} \nu_0 \dots \frac{1}{l^3} \\ R \dots l \\ D \dots \frac{l^2}{t} \end{cases}$$

ersieht man nämlich, dass die Größe D die einzige ist, welche mit dem Zeitmaßstab zusammenhängt, somit muss der absolute Koagulationsverlauf notwendigerweise eine Funktion des Produktes Dt sein. Daher muss die (bei gegebenen R, ν_0-Werten) zur Erreichung eines gewissen Stadiums der Koagulation erforderliche Zeitdauer umgekehrt proportional der D sein (Diffusionskonstante).

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt$$

Hiermit lässt sich auch der Einfluss der Temperatur abschätzen, falls man annimmt, was wohl recht wahrscheinlich ist, dass der Wirkungsradius R von der Temperatur unabhängig ist. Es sollte dann die Koagulationsdauer bei verschiedenen Temperaturen zufolge der Formel $D = \frac{HT}{N}\frac{1}{6\pi\mu a}$ proportional dem Verhältnis $\frac{\mu}{T}$ variieren. Sie wäre also ungefähr proportional der Zähigkeit des Mediums, was in Übereinstimmung steht mit einigen von Zsigmondy diesbezüglich ausgeführten vorläufigen Versuchen.

Um nun die zur Berechnung übergehend wirklich auszuführen, wollen wir zuerst eine vereinfachte Aufgabe betrachten, indem wir uns vorstellen, eines der Teilchen werde festgehalten und nur dieses besitze seine Attraktionssphäre, während die übrigen Teilchen unter einander gar nicht koagulieren.

Dabei erweist sich der Koeffizient D als identisch mit ~~dem~~ dem Diffusionskoeff. des Teilchenschwarms; andererseits ~~[illegible]~~ ist er maßgebend für das durchschn. V——

$\overline{(x-x_0)^2} = 2Dt$

und hängt im Falle kugelförmiger Teilchen mit dem Radius a durch die bekannte —

—

$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\mu a}$

Wie groß ist unter diesen Umständen die Wahrscheinlichkeit, dass bis zur Zeit t (gerade:) (eine Anlagerung) an dem hervorgehobenen Teilchen stattgefunden habe?

Diese Frage lässt sich am einfachsten auf Grund der Äquivalenz der Brown'schen Molekularbewegung und des Diffusions-Mechanismus lösen.*) Vergl. Pt. 2. Der Vorgang, welchen man als Diffusion zu bezeichnen pflegt, ist nämlich im Grunde einfach der resultierende Gesammteffekt der Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen. Ein jedes bewegt sich, unabhängig von den übrigen, nach Maßgabe der Wahrscheinlichkeitsformel

$$W(x)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}\, dx$$

und es lässt sich mathematisch leicht nachweisen, dass diese Bewegungen durchschnittlich zu einer Ausgleichung der Konzentrationsunterschiede führen, welche vollständig in Übereinstimmung mit der üblichen Diffusionstheorie erfolgt.

Die Voraussetzung, dass die Kugelfläche R ein jedes ankommende Teilchen festhalte, können wir offenbar durch die Annahme ersetzen, dass sie vollständig „adsorbierend" wirke, d.h. dass die Konzentration an der Kugelfläche R fortdauernd Null erhalten werde. Es entsteht infolge dessen ein Konzentrationsgefälle in der Umgebung der Kugel und die im Zeitraum t statt durch die Kugeloberfläche hineindiffundierende Substanz entspricht genau der durchschnittlichen Anzahl der Teilchen, welche infolge ihrer Brown'schen Bewegungen in jenem Zeitraum an die Kugel stoßen und adsorbiert werden.

*) Vorderhand sehen wir von dem Umstand ab, dass mehrere Teilchen ankleben könnten, welche sich gegenseitig behindern würden, indem wir voraussetzen, es handle sich um das Anfangsstadium, wo jene Wahrscheinlichkeit verschwindend klein sei, immer im Vergleich zur Wahrsch. der Adsorption eines einzigen Teilchens.

Allerdings gilt die Äquivalenz dieser zwei Annahmen nur, solange diese „durchschnittliche Anzahl" sehr klein ist im Verhältnis zur Einheit, da sonst auch die Möglichkeit zu berücksichtigen wäre, einer gleichzeitigen Adsorption mehrerer Teilchen, welche infolge der gegenseitigen Behinderung derselben anders verlaufen müsste. Sicher ist die Äquivalenz giltig, falls die Anzahl ν_0 genügend gering ist; daher nehmen wir also vorderhand an, es handle sich um die Adsorption eines einzigen gewissen irgendwo innerhalb des anfangs sehr großen Volumens V vorhandenen Teilchens.

Nun ist vor Allem die Aufgabe zu lösen, die Verteilung einer Substanz zu bestimmen, welche ursprünglich den unendlichen Raum gleichmäßig erfüllt (Anfangs-Konzentration c), vom Moment $t=0$ angefangen aber gegen die Kugelfläche $r=R$ diffundiert, woselbst (von jenem Zeitpunkt an) die Konzentration $u=0$ aufrecht erhalten wird.

Die Diffusionsgleichung nimmt infolge der Kugelsymmetrie die Gestalt an:

$$\frac{\partial (ru)}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 (ru)}{\partial r^2}$$

und diese wird durch die Funktion

$$u = c\left[1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{r\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2}\,dz\right]$$

erfüllt, welche gleichzeitig auch unseren Anfangs- und Grenzbedingungen

1. $u=c$ für $t=0$, $r>R$
2. $u=0$ für $r=R$, $t>0$

Genüge leistet.

Daraus folgt für die ~~pro Zeiteinheit~~ im Zeitraum $t \to t+dt$ an die Kugeloberfläche anhaftende Substanzmenge:

$$J\,dt = 4\pi D R^2 \frac{\partial u}{\partial r}\Big|_{r=R} dt = 4\pi D R c\left[1+\frac{R}{\sqrt{\pi D t}}\right]dt$$

und für die gesammte, bis zur Zeit t eingeströmte Menge:

$$M = \int_0^t J\,dt = 4\pi D R c\left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right]$$

Im Sinne des vorher Gesagten beträgt also die Wahrscheinlichkeit, dass ein gewisses im Raum V irgendwo vorhandenes Teilchen bis zur Zeit t sich an die Kugel R angelagert habe: (für $c = \frac{1}{V}$)

$$W_t = \frac{4\pi D R}{V}\left[t+\frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right]$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass es ~~sich~~ nicht in den Bereich R getreten sei ~~angelagert habe~~, ist natürlich $U = (1-W)$, und wenn nun ~~anstatt~~ im Ganzen n Teilchen im Raum V vorhanden waren, welche sich unabhängig von einander bewegen, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass bis zum Zeitpunkt t kein einziges von ihnen in den Bereich R getreten sei, offenbar: gleich $(1-W)^n$, was sich für kleine W und große n ersetzen lässt durch: e^{-Wn}. Da nun $\frac{n}{V}$ gleich der Teilchenzahl ν_0 ist, erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit, dass bis zu jenem Zeitpunkt keine Anlagerung ~~...~~ eingetreten sei:

$$U_t = e^{-4\pi D R \nu_0\left[t+\frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right]}$$

Behufs Vereinfachung der Rechnungen wollen wir von nun an in diesen Ausdrücken das zweite Glied der Klammer weglassen, indem wir annehmen, dass wir den Koagulationsverlauf in solchen Zeitpunkten studieren, wo die ~~Zeit t gross~~ Bedingung $t \gg \frac{R^2}{D}$ erfüllt ist. In den später zu besprechenden Versuchen Zsigmondy's beträgt die ~~...~~ Länge des derart ausgeschlossenen Anfangsstadiums ca. 10^{-3} bis 10^{-4} Sekunden, was die Bedeutungslosigkeit ~~...~~ jenes Zusatzgliedes charakterisiert. Dadurch werden alle Überlegungen erheblich vereinfacht, indem nach ( ) zu schließen ist, dass

~~...~~ Würden wir nun anstatt des einzigen festgehaltenen Teilchens eine Anzahl ν_0 derartiger ~~...~~ als Kondensationskeime wirksamer Teilchen ins Auge fassen (welche natürlich sich gegenseitig nicht beeinflussen dürften, daher in großen Abständen ...), so wäre zu schließen, dass zur Zeit t die Anzahl der darunter noch frei gebliebenen Kondensationskerne (einfachen Primärteilchen) ν_1 beträgt:

$$\nu_1 = \nu_0 e^{-4\pi D R \nu_0 t}$$

und die Anzahl der im Zeitraum dt stattfindenden Anlagerungen wäre:

$$-d\nu_1 = 4\pi D R \nu_0 \nu_1 dt$$

dh. die prozentuelle Abnahme der Zahl der einfachen Teilchen wäre gegeben durch *)

$$-\frac{d\nu_1}{\nu_1} = 4\pi D R \nu_0 dt$$

Letzteres ist also die Anzahl der an ein Primärteilchen durchschnittlich im Zeitraum dt anstoßenden Teilchen, falls man voraussetzt, dass jenes Primärteilchen festgehalten wird und dass ~~...~~ in seiner weiteren Umgebung ~~...~~ die gegebene ~~anfängliche~~ Teilchenanzahl ν_0 aufrecht erhalten wird.

Man könnte nun versuchen, daraus in einfacher Weise die wirkliche Veränderungsgeschwindigkeit der Zahl der Primärteilchen zu bestimmen, indem man die allmähliche Abnahme derselben in dem Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung ( ) berücksichtigt, d. h. indem man ν_0 durch ν_1 ersetzt.

~~...~~ Auf diese Weise würde ~~...~~ die ~~...~~ Differential-Gleichung resultieren:

$$\frac{1}{\nu_1^2}\frac{d\nu_1}{dt} = -4\pi D R$$

Der zeitliche Verlauf wird also in sehr einfacher Weise von einem Koeffizienten $T = \frac{1}{4\pi D R \nu_0}$ abhängen, welche wir fortan kurz als Koagulationszeit bezeichnen werden.

Bekanntlich erfolgt die Brown'sche Bewegung nämlich derart, dass die Wahrscheinlichkeit einer Verschiebung in der X Axe durch die Verteilungsformel gegeben ist:

$$W(x)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\, dx$$

Der Koeffizient D, welcher dem früher Gesagten zufolge auch als Diffusionskoeffizient des Teilchenschwarmes aufgefasst werden kann, sich experimentell am einfachsten mit Hilfe der daraus folgenden Gleichung für das durchschnittliche Verschiebungsquadrat:

$$\overline{x^2} = 2Dt$$

bestimmt und weiters hängt im Falle kugelförmiger Teilchen mit dem Radius a derselben durch die bekannte (zuerst von Einstein aufgestellte) Formel zusammen:

$$D = \frac{HT}{N}\frac{1}{6\pi a\mu}$$

$$\overline{x^2} = \frac{\int x^2 e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\,dx}{\int e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\,dx} = 4Dt \frac{\int z^2 e^{-z^2}\,dz}{\int e^{-z^2}\,dz} = 2Dt$$

$$\frac{\int z^2 e^{-z^2}\,dz}{\int e^{-z^2}\,dz} = \frac{1}{2}$$

$$\int e^{-\alpha z^2}\,dz = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\int z^2 e^{-\alpha z^2}\,dz = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$$

*) Allerdings ist die Gleichung streng genommen noch durch Korrektionsglieder zu vervollständigen, welche jedoch praktisch wohl ganz bedeutungslos sind.

was also eine Reaktionsgleichung zweiter Ordnung, welche integriert ergäbe:

$$v_1 = \frac{v_0}{1+4\pi D R v_0 t} = \frac{v_0}{1+\frac{t}{T}}$$

Daran wären aber noch zwei wesentliche Verbesserungen anzubringen:

I). Das augenblicklich in Betracht gezogene Teilchen ist ja nicht unbeweglich, sondern es führt seine Brown'schen Bewegungen in ganz analoger Weise aus wie die andern übrigen Teilchen. Nimmt man also ein Teilchen als festen Koordinaten-Anfangspunkt an, so muss man also die andern Teilchen die wirklichen Relativbewegungen ausführen lassen.

Nun lässt sich leicht nachweisen, dass die relative Bewegung zweier Teilchen, welche unabhängig voneinander absolute Molekular-Bewegungen nach Maßgabe der Diffusionskonstanten D_1, D_2 ausführen, wiederum eine Brown'sche Molekularbewegung ist, und zwar eine solche, die durch eine Diffusionskonstante D_1+D_2 charakterisiert ist.

Denn die Wahrscheinlichkeit, dass die nach Ablauf der Zeit t aus der Ruhelage erreichte Verschiebung $\xi \dots \xi+d\xi$ betrage, resultiert hiernach als Produkt der voneinander unabhängigen Wahrscheinlichkeiten, dass ein Teilchen sich um x, das andere um $\xi+x$ verschoben habe, welche sich laut Gl. ( ) darstellt als:

$$W(\xi)\,d\xi = \frac{d\xi}{2\pi t\sqrt{D_1 D_2}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(\xi+x)^2}{4D_1 t}-\frac{x^2}{4D_2 t}}\,dx = \frac{e^{-\frac{\xi^2}{4(D_1+D_2)t}}}{2\sqrt{\pi(D_1+D_2)t}}\,d\xi$$

$$\int_{x=-\infty}^{+\infty} W(x)\,dx\; W(\xi+x)\,d\xi =$$

Für die Relativbewegung resultiert also dieselbe Formel ( ) wie für die absolute Bewegung aber mit einem Koeffizienten D_1+D_2 anstatt D.

Handelt es sich wie im vorliegenden Falle um gleichartige Teilchen, so ist $D_1=D_2$ und die Berücksichtigung der wechselseitigen Bewegungen muss also den Koeffizienten D auf das Doppelte erhöhen. Mithin wäre die Abnahme der Zahl der einfachen Primärteilchen durch die Formel gegeben:

$$v_1 = \frac{v_0}{1+8\pi D R v_0 t} = \frac{v_0}{1+\frac{2t}{T}}$$

II) Nach Analogie mit den Gleichungen der chemischen Kinetik hätte man wohl eine Gleichung dieser Gestalt von vornherein erwarten können, solange man nur wie wir es bisher taten, die Vereinigung der Primärteilchen untereinander in Betracht zieht, da ein solcher Prozess ganz einer bimolekularen Reaktion entspricht. Nun bleibt aber noch ein ganz wesentlicher Umstand zu berücksichtigen:

II). der koagulierende Einfluss der mehrfachen Teilchen. Die Abnahme der Primärteilchen erfolgt nämlich auch durch Zusammentreffen derselben mit zweifachen Teilchen, dreifachen usw. Teilchen, und zwar werden die betreffenden Wirkungen, analog Gleichung ( ) durch Glieder von der Form $4\pi D_{12} R_{12} n_1 n_2\, dt$ gegeben sein, wobei D_{12} eine Abkürzung ist für $D_{12} = D_1 + D_2$ und R_{12} den Radius der Wirkungssphäre bedeutet, welche dem Attraktionsgebiet zwischen einem einfachen und zweifachen Teilchen entspricht. Im Ganzen resultiert also für die Abnahme der Zahl der einfachen Teilchen die Gleichung:

6

Dieselbe Formel läßt sich in manchen andern ähnlichen Fällen anwenden. Sie gibt beispielsweise die Wasserdampfmenge an, welche sich einem unter den Sättigungspunkt abgekühlten Wassertröpfchen niederschlägt.

$$4\pi R^3 \nu_0 << 1$$

die Wahrscheinlichkeit einer Anlagerung (pro Zeiteinheit) an die Kugel R konstant ist und durch das Produkt aus $4\pi D R$ und der (in einer weiteren Umgebung herrschenden) Teilchenzahl pro Volumeinheit gegeben wird. (d.h. eigentlich für $r=\infty$)

Äquivalenz der Oberflächenbedingung

*) Hiermit ist die vorher berührte Schwierigkeit beseitigt, welche die Möglichkeit mehrfacher Anlagerungen betraf. Es wäre tatsächlich in Übereinstimmung mit den Früheren nicht genau richtig, die Wahrscheinlichkeit für das Stattfinden einer Anlagerung an die Kugel R pro Zeiteinheit schlechtweg gleich der Diffusionsströmung $4\pi D R \nu_0$ zu setzen (da die Äquivalenz im Falle mehrfacher Anlagerung gestört ist). Es besteht vollständige Äquivalenz in Bezug auf den Diffusionsstrom und die Wahrscheinlichkeit der Anlagerung eines Teilchens nur für jene Kondensationskerne, welche bis zum gegebenen Momente noch keine Anlagerung erlitten haben. Das ist gerade jene Wahrscheinlichkeit die uns interessiert wenn es sich um die Verminderung der Zahl der Primärteilchen handelt.

$$+\frac{1}{4\pi}\frac{dv_1}{dt} = -D_{11}R_{11}v_1^2 - D_{12}R_{12}v_1v_2 - D_{13}R_{13}v_1v_3 - \dots$$

Andererseits gelten analoge Verhältnisse auch für das allmähliche Verschwinden der Doppelteilchen; aber bei diesen ist überdies die positive Bildungsgeschwindigkeit in Rechnung zu stellen, indem man berücksichtigt, dass aus je zwei verschiedenen Einzelteilchen ein doppeltes entsteht:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{dv_2}{dt} = \frac{1}{2}D_{11}R_{11}v_1^2 - D_{12}R_{12}v_1v_2 - D_{22}R_{22}v_2^2 - D_{23}R_{23}v_2v_3 - \dots$$

Dreifache Teilchen bilden sich bei jedem Zusammenstoss eines einfachen mit einem zweifachen, daher gilt

$$\frac{1}{4\pi}\frac{dv_3}{dt} = D_{12}R_{12}v_1v_2 - D_{13}R_{13}v_1v_3 - D_{23}R_{23}v_2v_3 - \dots$$

Vierfache Teilchen entstehen sowohl durch Vereinigung zweier zweifacher, wie auch eines einfachen und eines dreifachen:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{dv_4}{dt} = \frac{1}{2}D_{22}R_{22}v_2^2 + D_{13}R_{13}v_1v_3 - D_{14}R_{14}v_1v_4 - \dots \quad \text{u. s. w.}$$

Eine exakte Weiterführung der Rechnung wird nun dadurch unmöglich gemacht, dass die D_{ik} und R_{ik} (für mehrfache Teilchen) nicht exakt berechenbar sind, da dieselben ja keine Kugelgestalt besitzen. Man muss sich daher mit einer gewissen Annäherung begnügen indem man für die betreffenden Ausdrücke — mit Ausnahme des $D_{11}R_{11}$ — plausible, vereinfachende Annahmen einführt. Beschränkt man sich auf das Anfangsstadium der Koagulation, wie dies bei den Messungen Zsigmondy's der Fall war, so hat diese Ungenauigkeit jedenfalls nichts zu bedeuten, da anfangs der (Gesamt-)Einfluss der mehrfachen Teilchen offenbar (nur geringfügig) ist.

Wir wollen also auch mehrfache Teilchen näherungsweise als Kugeln betrachten und wollen annehmen dass der Wirkungsradius derselben proportional ist dem Kugelradius; letztere Annahme wird durch die später darzulegenden experimentellen Resultate nahegelegt, denen zufolge R_{11} sich von der Grössenordnung des Kugeldurchmessers ergab. Treffen nun zwei Kugeln von verschiedenem Radius zusammen, so ist offenbar — analog wie bei Betrachtung der molekularen Zusammenstösse in der Gastheorie — anzunehmen: $R_{ik} = \frac{R_i + R_k}{2}$, wenn man mit R_i den Radius der Wirkungssphäre bezeichnet, innerhalb deren die Mittelpunkte zweier gleicher i-facher Teilchen einander anziehen.

Da nun laut Formel ( ) die Diffusionskonstanten den Teilchenradien umgekehrt proportional sind, gilt:

$$D_{ik}R_{ik} = \frac{1}{2}(D_i + D_k)(R_i + R_k) = \frac{DR}{2}(R_i + R_k)\left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_k}\right) = \frac{DR}{2}\frac{(R_i + R_k)^2}{R_iR_k}$$

Für gleiche Radien $R_i = R_k$ folgt also: $D_{ik}R_{ik} = 2DR$ derselbe Wert welcher von vornherein für $D_{11}R_{11}$ angenommen war und man überzeugt sich, dass die Grössenordnung des betreffenden Ausdruckes auch bei einigermassen verschiedenen Radien(-Verhältnis) die gleiche bleibt. Somit wollen wir zur Vereinfachung der Rechnung sämmtliche Koeffizienten $4\pi D_{ik}R_{ik} = 8\pi DR = 2\alpha$ setzen*) und erhalten derart das Gleichungssystem:

$$\frac{1}{2\alpha}\frac{dv_1}{dt} = -v_1^2 - v_1v_2 - v_1v_3 - v_1v_4$$

$$\frac{1}{2\alpha}\frac{dv_2}{dt} = \frac{v_1^2}{2} - v_1v_2 - v_2^2 - v_2v_3 - \dots$$

$$\frac{1}{2\alpha}\frac{dv_3}{dt} = v_1v_2 - v_1v_3 - v_2v_3 - v_3^2 - \dots$$

$$\frac{1}{2\alpha}\frac{dv_4}{dt} = \frac{v_2^2}{2} + v_1v_3 - v_1v_4 - v_1v_5 - \dots$$

Dieses lässt sich trotz seiner komplizierten Gestalt ganz überraschend leicht integrieren. Durch Summierung aller Gleichungen ergibt sich, wenn zur Abkürzung für die augenblicklich herrschende Gesammtzahl aller Teilchen das abkürzende Symbol

$$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 \ldots = \Sigma\nu$$ eingeführt wird:

$$\frac{1}{2\alpha}\frac{d\Sigma\nu}{dt} = \frac{(\Sigma\nu)^2}{2}$$

~~was integriert ergibt~~ woraus durch Integration folgt:

$$\Sigma\nu = \frac{\nu_0}{1+\alpha\nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1+4\pi D R \nu_0 t}$$

~~Da ist~~

Die einzelnen Gleichungen ( ) nehmen aber die Gestalt an:

$$\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_1}{dt} = -\nu_1\Sigma\nu$$

$$\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_2}{dt} = \frac{\nu_1^2}{2} - \nu_2\Sigma\nu$$

$$\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_3}{dt} = \nu_1\nu_2 - \nu_3\Sigma\nu$$

$$\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_4}{dt} = \frac{\nu_2^2}{2} + \nu_1\nu_3 - \nu_4\Sigma\nu \quad \text{usw.}$$

und lassen sich nach Einsetzen des obigen Ausdruckes für Σ ohne Schwierigkeiten integrieren:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{(1+4\pi D R \nu_0 t)^2} = \frac{\nu_0}{(1+\alpha t)^2}$$

$$\nu_2 = \frac{\nu_0^2\alpha t}{[1+\nu_0\alpha t]^3}$$

$$\nu_3 = \frac{\nu_0^3\alpha^2 t^2}{[1+\nu_0\alpha t]^4}$$

Wenn nämlich zur Abkürzung für die ~~[illegible]~~ augenblicklich bestehende Gesammtzahl aller Teilchen die Bezeichnung $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \ldots = \Sigma\nu$ eingeführt wird, ~~und wenn die Zeit gemessen im Maßstabe der Koagulationszeit T als Einheit, mit ϑ bezeichnet wird~~ so nimmt jenes System die Gestalt an:

~~$$\frac{1}{2}\frac{d\nu_1}{d\vartheta} = -\nu_1\Sigma\nu \qquad \frac{1}{2}\frac{d\nu_2}{d\vartheta} = \frac{\nu_1^2}{2} - \nu_2$$~~

$$\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_1}{dt} = -\nu_1\Sigma\nu$$

$$\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_2}{dt} = \frac{\nu_1^2}{2} - \nu_2\Sigma\nu$$

$$\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_3}{dt} = \nu_1\nu_2 - \nu_3\Sigma\nu$$

$$\ldots\ldots\ldots$$

$$\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_k}{dt} = \frac{1}{2}\left[\nu_1\nu_{k-1} + \nu_2\nu_{k-2} + \nu_3\nu_{k-3} + \ldots \nu_{k-1}\nu_1\right] - \nu_k\Sigma\nu$$

und durch Summierung sämmtlicher Gleichungen erhält man die Differentialgleichung für $\Sigma\nu$:

$$\frac{1}{\alpha}\frac{d\Sigma\nu}{dt} = -(\Sigma\nu)^2$$

aus welcher nunmehr folgt:

$$\Sigma\nu = \frac{\nu_0}{1+\alpha\nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1+4\pi D R \nu_0 t}$$

Mit Hilfe dieses Ausdruckes können nun die ~~Integrierung~~ übrigen Gleichungen sukzessive integriert werden:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{[1+\alpha\nu_0 t]^2} = \frac{\nu_0}{[1+4\pi D R \nu_0 t]^2}$$

$$\nu_2 = \nu_0\frac{\alpha\nu_0 t}{[1+\alpha\nu_0 t]^3}; \qquad \nu_3 = \nu_0\frac{[\alpha\nu_0 t]^2}{[1+\alpha\nu_0 t]^4}$$

*) Betreffs des Falles wo diese Beziehung nicht gelten würde, siehe Anmerkung Seite 13 [above the line: der Behandlung von Fällen … Annahme … aufrechtzuhalten wäre]

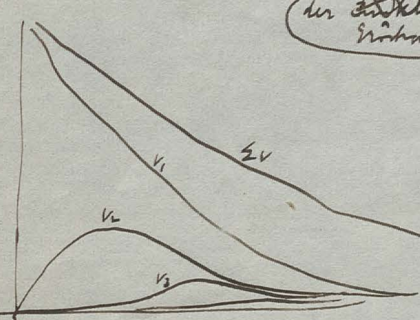
Falls man es von vorherein mit einem Gemisch von Teilchen sehr bedeutender Grössenunterschied zu tun hätte, wäre allerdings gemäss $\sum_{ik} R_{ik} = \ldots$ die Anlagerungsgeschwindigkeit ungleicher Teilchen [below: gegenseitige] grösser als jene gleichgrosser Teilchen. Siehe …

$$v_k = v_0 \frac{[\alpha v_0 t]^{k-1}}{[1+\alpha v_0 t]^{k+1}}$$

Es lässt sich leicht a posteriori nachweisen, dass die allgemeine Gleichung ( ) durch letzteren Ausdruck erfüllt wird, sowie dass tatsächlich die Summierung der Teilchenzahlen zum den Ausdruck ( ) ergibt.

Unserer vervollständigten Rechnung zufolge muss also die Gesamtzahl aller Teilchen nicht die Zahl der Primärteilchen sondern nach Massgabe der einfachen Geschwindigkeits Gleichung zweiter Ordnung ( ) abnehmen. Die Zahl der Primärteilchen nimmt somit wesentlich rascher ab, so dass sie nach Ablauf der Koagulationszeit $T = \frac{1}{\alpha v_0}$ nur noch ein Viertel der Anfangszahl v_0 beträgt. Die Zahl der Doppelteilchen wächst dagegen (von Null an und zwar) anfangs am raschesten, und erreicht zur Zeit $\frac{T}{2}$ den Maximalwert $v_2 = \frac{4}{27}v_0$, worauf sie wieder in beschleunigtem Maße abnimmt und sich endlich asymptotisch der Null nähert. Die dreifachen, k-fachen u.s.w. Teilchen haben anfangs verschwindend kleine Bildungsgeschwindigkeiten, ihre Zahlen $v_3 v_4 \ldots v_k$ erreichen sukzessive immer geringere Maximalwerte: $v_k = 4v_0 \frac{(k-1)^{k-1}}{(k+1)^{k+1}}$ in immer weiter entfernten Zeitpunkten: $t = \frac{k-1}{2}T$.

Die graphische Darstellung Fig.) gibt ein recht übersichtliches Bild des ganzen Vorganges. der Größen $\frac{\Sigma v}{v_0}, \frac{v_1}{v_0}, \frac{v_2}{v_0}, \frac{v_3}{v_0}$ in Abhängigkeit von der theoretisch vorauszusehenden Zeit $\frac{t}{T}$



Vergleich mit Zsigmondy's Messungen.

Die vorstehende Theorie hatte, wie erwähnt, gewisse Messungen Zsigmondy's den Anlass zum Ausbaue der gebildet, bei denen das Fortschreiten der Koagulation von sehr homogenen Kolloiden Goldlösungen unter Einwirkung starken*) Elektrolytzusatzes, quantitativ verfolgt wurde. Der Koagulationsvorgang wurde nach einem gewissen Zeitraume mit Hilfe eines kräftig wirkenden Schutzkolloids unterbrochen und hierauf die Auszählung der (einfachen) Teilchen unter dem Ultramikroskop vorgenommen werden konnte.

*) D.h. so konzentrierter Lösung, dass die Koagulationsgeschwindigkeit von der Elektrolyt-Konzentration unabhängig war.

Zsigmondy sieht die bisher ausgeführten Messungen nur als vorläufige an. Da sie aber bis jetzt das einzige uns bisher auf diesem Gebiete zur Verfügung stehende Material bilden, welches sich seiner Natur nach zu einem direkten Vergleich mit einer rationellen Koagulationstheorie eignet, und welches entscheiden kann ob die Koag. tatsächlich [illegible], mögen die betreffenden Versuchsreihen hier ausführlich wiedergegeben und vom Standpunkt unserer Theorie diskutiert werden. Hierbei sind die Zeiten in Sekunden angegeben, die Zahlen v_1 in willkürlichen Maße; mit Hilfe des Wertes für $t=0$ wurden aus denselben die nach Formel ( ) folgenden Werte der reziproken Koagulationszeit

$$\frac{1}{T} = 4\pi D R v_0 = \frac{1}{t}\left[\sqrt{\frac{v_{10}}{v_1}} - 1\right]$$

berechnet und in der 3 Reihe zusammengestellt.

Versuch D: $v_0 = 0.80 \cdot 10^{10}$; $r = 13.4 \cdot 10^{-7}$

t	v_1	$\frac{1}{T}$	v_1 ber.
0	1.93		1.93
2	1.42	(0.083)	(1.71)
10	1.17	0.0286	1.14
20	0.75	0.0302	0.76
30	0.52	0.0309	0.53

Mittel $\frac{1}{T} = 0.0299$; $\frac{R}{r} = 1.40$

Versuch E: $v_0 = 0.552 \cdot 10^{10}$; $r = 24.2 \cdot 10^{-7}$

t	v_1	$\frac{1}{T}$	v_1 ber.
0	1.97		1.97
2	1.35	(0.105)	(1.65)
5	1.19	(0.058)	(1.31)
10	0.89	0.0490	0.93
20	0.52	0.0475	0.54
40	0.29	0.0403	0.25

Mittel $\frac{1}{T} = 0.0456$; $\frac{R}{r} = 3.12$

Versuch F: $v_0 = 0.27 \cdot 10^{10}$; $r = 24.2 \cdot 10^{-7}$

t	v_1	$\frac{1}{T}$	v_1 ber.
0	1.97		1.97
8	1.56	(0.040)	(1.76)
20	1.02	0.0195	1.04
40	0.66	0.0183	0.64
"	0.76	(0.0153)	"
60	0.44	0.0187	0.44
80	0.49 (?)	(0.0126)	(0.31)

Mittel $\frac{1}{T} = 0.0188$; $\frac{R}{r} = 2.63$

Der Umstand dass die Werte für 2, 3, 5 Sekunden aus der Reihe so bedeutend herausfallen könnte man dadurch zu erklären versucht sein, dass wir in unserer Theorie eine gewisse Näherung eingeführt haben, welche im ersten Anfangsstadium eine kleine Ungenauigkeit bewirken könnte. Doch erscheint eine solche Erklärung durchaus unwahrscheinlich, da der Fehler aus den bei Gleichung ( ) angeführten Gründen hier ganz unmerklich sein muss.

Der wahre Grund der Abweichung dürfte wohl darin liegen, dass die Vermischung der Flüssigkeit mit dem Schutzkolloid und das Inwirkungtreten des letzteren doch eine gewisse Zeit erfordert, welche bei so kurz dauernden Versuchen schon merklich in Betracht kommt, so dass der tatsächliche Zustand der Lösung einem späteren Zustand entsprach, als die angegebenen Versuchszeiten.

Aus diesem Grunde wurden jene Werte bei der Mittelbildung des Koeffizienten $\frac{1}{T}$ unberücksichtigt gelassen, ebenso wie die zwei stark herausfallenden Werte der letzten Versuchsreihe, deren einer auch von Zsigmondy als fraglich bezeichnet wurde.

Die mit Hilfe der so ermittelten $\frac{1}{T}$-Werte rückwärts berechneten Verhältniszahlen v_1, welche in der vierten Reihe angegeben sind, weisen wie man sieht, mit jenen Ausnahmen eine recht befriedigende Übereinstimmung auf.

Nun ist die Möglichkeit vorhanden, auf Grund der beobachteten v_0 Werte auch quantitative Schlüsse über die Größe der Wirkungssphäre R zu ziehen. Kombiniert man nämlich $\frac{1}{T} = 4\pi D R$ mit der Formel ($D =$) so erhält man für das Verhältnis des Wirkungsradius R zum Teilchenradius r: $\frac{R}{r} = \frac{N}{H\Theta} \frac{3\mu}{2v_0} \frac{1}{T}$

Die berechneten Werte $\frac{R}{r}$ schwanken in jenen Versuchsreihen von 1.40 bis 3.12. Kleinere Werte als 2 sollten der bisherigen Theorie nach ausgeschlossen sein, da sich die Mittelpunkte zweier Teilchen, auch wenn erst bei unmittelbarer Berührung eine Vereinigung eintritt, nicht auf geringere Distanz als der Teilchendurchmesser nähern können. Doch werden wir später sehen, dass scheinbar auch kleinere Werte jenes Verhältnisses zum Vorschein kommen können, falls nämlich die Voraussetzung nicht richtig ist, dass bei jedem Zusammentreffen sofortige Vereinigung der Teilchen eintritt. Ob dies die Erklärung des im Versuch D berechneten R Wertes ist, oder ob da zufällige experimentelle Ungenauigkeiten mitspielen, wage ich nicht zu entscheiden. Es wird erst ein ausführlicheres Versuchsmaterial das Gesetz

Wird also die Zeit im Maßstab der Koagulationszeit ~~gleich Eins~~ als Einheit ausgedrückt, so werden die in Bruchteilen der Teilchenzahlen ausgedrückten Koagulationskurven von der Art und Größe der Teilchen, der Konzentration der Lösung, der Art des Mediums, der Temp. u.s.w. unabhängig — vorausgesetzt natürlich, dass es sich um kugelförmige Teilchen handelt.

Bemerkenswert ist hierbei (in praktischer Hinsicht) der Umstand, dass die Koagulationszeit T sich durch Verdünnung einer gegebenen Lösung derselben beliebig verlängern lässt, trotzdem es sich um „rasche" Koagulation (bei voller Entladung) handelt, indem T mit ν_0 direkt proportional sein muss.

Die Bedeutung des letzteren Umstands wird durch einige mir von Zsigmondy mitgeteilte Zahlen (Beobachtungen) erläutert, denen infolge zur Erreichung eines bestimmten, durch den Farbenumschlag Roth-Violett ziemlich genau definierten Koagulationsgrades folgende Zeiten T bei verschiedenen NaCl-Konzentr. c erforderlich waren:

$c \cdot 10^3$ (Mol/Liter)	5	10	20	50	150	300	
T	150	12	7	7	7	7	Sek.

Da die E. Lösungen ~~wurde~~ eine Konz. von 100 Millimol (pro Liter) verwandten, beziehen sich jene Versuche auf die „rasche" Koagul., bei welcher die Geschwindigkeit d. Prozesses von d. Konz. unabhängig wurde.

~~Es wurde also die rasche Koagulation beobachtet~~

Dieselben unterscheiden sich also durch letzteren Umstand sehr wesentlich von früheren analogen Untersuchungen J. Reissig's und A. Galecki's, bei welchen der langsame, durch geringe Elektrolytzusätze bewirkte Koagulationsprozess, mehrere Tage dauernd, mittels Teilchenzählungen verfolgt wurde. ~~durch mehrere Tage~~ ~~Die Raschheit des Vorganges.~~

Ein anderes (gegenüber den bisherigen Untersuchungen durch die Herstellungsart bedingtes) Unterscheidungsmerkmal ist die große Gleichförmigkeit der Kolloidteilchen und die Abwesenheit von amikroskopischen Ultrateilchen; Dieselbe ist für die Anwendbarkeit unserer Theorie sehr wichtig, da (es eine genaue Unterscheidung der einfachen und mehrfachen Teilchen ermöglicht und da) sonst die Vermehrung der Teilchenzahl infolge Zusammenlagerung unsichtbar kleiner Teilchen zu sichtbaren im ersten Stadium ins Gewicht fallen würde / in Rechnung zu ziehen wäre.

Dabei erforderte die Raschheit d. Koagulationsvorganges einen besonderen Kunstgriff, um die Teilchenzählung zu ermöglichen, und zwar bestand dieser darin, dass

Die Zählungen bezogen sich nicht auf die Gesamtzahl, sondern auf die Kategorie der grünen Primärteilchen, welche sich im Falle homogener Lösung von den weit stärker und in anderer Farbe leuchtenden Doppelteilchen u. mehrf. T. leicht unterscheiden lassen.

Infolge der Raschheit — war ein besonderer Kunstgriff erforderlich um die

erkennen lassen, welches ~~meiner~~ die Grösse der Wirkungssphäre mit der Teilchengrösse, der Elektrolytkonzentration u.s.w. verknüpft. Sowohl zeigen Zsigmondy's bisherige Versuche jedenfalls ~~deutlich~~ ganz unzweideutig, dass die Wirkungssphäre bei jenen Goldteilchen von der Grössenordnung des Teilchendurchmessers ist, dass sie also erst bei unmittelbarer ~~erheblicher~~ Annäherung bei vollständiger Entladung durch ~~einander~~ einander gegenseitig anziehen.

~~das~~ Sie können gewiss auch als ein direktes Zeugnis dafür angesehen werden, dass die hier entwickelte Diffusionstheorie der Koagulation das Bild welches wir uns vom Mechanismus des Koagulationsvorganges entworfen haben, in ihren wesentlichen Zügen ~~richtig ist~~ der Wirklichkeit entspricht.

V (Theorie der langsamen Koagulation)

Obwohl unsere Theorie (unmittelbar) von vornherein nur auf den von Zsigmondy experimentell untersuchten ~~verfolgten Fall~~ Grenzfall der „raschen" (d.h. bei vollständiger Entladung der Doppelschicht der Teilchen stattfindenden) Koagulation zugeschnitten ist, kann man sie leicht so erweitern, dass sie ~~in formeller Hinsicht~~ auch die Erscheinungen der langsamen Koagulation formell darstellen könnte. Natürlich kann aber erst ~~die~~ eine Vergleichung mit diesbezüglichen experimentellen Messungen lehren, ob eine solche Erweiterung sich praktisch bewährt, ob also die zu Grunde gelegte Annahme den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Die einfachste Annahme, ~~welche wir nun einführen~~ (wollen deren Konsequenzen wir vorläufig verfolgen) besteht darin, dass wir uns vorstellen, im Falle der unvollständigen Entladung der Doppelschichte sei die Grösse der Anziehungskräfte soweit herabgemindert, dass von den unmittelbaren Zusammenstössen ~~je zweier~~ der Teilchen nur ein gewisser Bruchteil (von der Elektrolytkonzentration abhängiger) eine sofortige Vereinigung derselben bewirkt. Dann ~~werden offenbar~~ übersieht man leicht, dass alle Formeln ( ) auch für die langsame Koagulation giltig bleiben, falls man darin einfach $\alpha = 4\pi R D$ ersetzt durch

$$\alpha = 8\pi r D \varepsilon = \frac{4}{3}\frac{H\Theta}{N}\frac{\varepsilon}{\mu}$$

wo ε einen der Grösse jenes Bruchteiles entsprechenden Zahlenkoeffizienten bedeutet.

Der quantitative Verlauf der Koagulation wäre ~~Es sollten~~ also auch hier durch die ~~Koagulations~~kurven der Fig. ( ) bestimmt; ~~und die Koagulationszeit~~ die Koagulationskurven wären für alle Kolloidkonzentrationen und Elektrolytkonzentrationen affin (vorausgesetzt natürlich, dass es sich um kugelförmige Teilchen handle) d.h. sie wären zur Deckung zu bringen, falls man (als Ordinaten die Bruchteile der ursprünglichen Kolloidmenge und als Abszisse die Zeiten, und zwar letztere im Maßstab der „Koagulationszeiten" in dem von ε und ν_0 abhängigen

$$T = \frac{3}{4}\frac{N\mu}{H\Theta}\cdot\frac{1}{\varepsilon\nu_0}$$

aufträgt.

Allerdings stützen sich alle unsere bisherigen Überlegungen auf die stillschweigende Voraussetzung, dass der Elektrolytgehalt welcher die Grösse des ε bedingt, selbst während des Prozesses keine merkliche Änderung erleidet. Wahrscheinlich dürften jene Ähnlichkeitsgesetze auf die Fälle einzuschränken sein, in welchen die ~~Adsorption~~ durch die koagulierenden Teilchen adsorbierte Ionen Menge verschwindend gering ist im Verhältnis zu der in Lösung bleibenden Menge derselben. Gemäss H.R. Kruyt, J. van der Spek, und J. Gann wäre dies für die schwach koagulierenden, also vor Allem die einwertigen anorganischen Ionen giltig, während die stark koagulierenden mehrwertigen und organischen Ionen im Allgemeinen auch

[1] H.R.K. J.v.d.S. Kon. Akad. Wet. Amsterdam 1915 p 1104; J. Gann Koll. Chem. Beihefte VIII 113, 1916.

~~[illegible]~~ Da die — theoretisch rationellste — Methode der Teilchenzählungen [Entsprechende] bisher auf diesem Gebiete noch nicht systematisch angewandt worden ist, müssen wir ~~[illegible]~~ im Folgenden das mittels andrer Methoden gewonnene Material zum Vergleich mit unserer Theorie heranziehen. Diesbezüglich kommen vor Allem zwei Methoden in Betracht.

[illegible]

und sodann in ~~jedem~~ [beiden] Fällen
~~[illegible]~~ (den in ~~[illegible]~~ Lösung verbliebenen Kupfergehalt mittels chemischer Methoden bestimmt.

[illegible]

stark adsorbiert werden, also einen abweichenden Verlauf der Koagulation hervorrufen. Solche Komplikationen des Koagulationsverlaufes sind insbesondere durch Paine's später zu besprechende Arbeit festgestellt worden.

VI Vergleich mit Messungen H. Paine's

Das soeben theoretisch abgeleitete Ähnlichkeitsgesetz wurde als Resultat seiner experimentellen Messungen zuerst von H. Paine in einer sehr bemerkenswerten Arbeit ausgesprochen. Paine studierte den Verlauf der Koagulation von [illegible] Kupferhydroxydsolen, indem er eine gewisse Zeit nach der Vermischung mit dem Elektrolyten eine Probe der Lösung entnahm und die bis dahin koagulierten Teilchen durch gelindes Erhitzen ausschied (heisse Methode) oder indem er das Abscheiden mittels mässigen Umrührens bewerkstelligte (kalte Methode).

Er fand dass die Koagulationskurven zusammenfielen, falls als Ordinaten der nicht koagulierte Gehalt (in Bruchteilen des Anfangsgehaltes ausgedrückt) aufgetragen wurde und als Abscissen die Zeiten in einem gewissen Verhältnis vergrössert oder verringert. Die zur Fällung eines gewissen Bruchteiles der Anfangsmenge erforderlichen Zeiten waren (umgekehrt) proportional dem Anfangsgehalt an Kolloid und einer gewissen (zwischen 5 und 6 schwankenden) Potenz der Elektrolytkonzentration c in der Lösung.

Das stimmt genau mit unseren Schlüssen überein, wenn wir den Wirksamkeitskoeffizienten ε proportional c^5 oder c^6 annehmen. Dieses Potenzgesetz, welches auch Freundlich u. Ishizaka in anderen Fällen mit gewisser Näherung bestätigt fanden, kann übrigens nicht allgemeine Giltigkeit besitzen, denn bekanntlich bewirkt der Elektrolyt unterhalb eines gewissen Schwellenwertes überhaupt keine Koagulation und andererseits wird wieder bei wachsender Menge desselben sehr bald der Zustand der vollständigen Entladung erreicht, wo die Koagulation von der Elektrolytkonzentration gar nicht mehr beeinflusst wird.

Das Potenzgesetz, mit dem so auffallend grossen Exponenten, drückt also nur die Tatsache aus, dass der Vorgang in einem gewissen Gebiet zwischen dem Schwellenwert und dem Sättigungswert so äusserst empfindlich (für Änderungen von c) ist. Es ist eine äusserst wichtige Aufgabe, die Abhängigkeit des ε (Wirkungskoeffizienten) von der Elektrolytkonzentration im ganzen Gebiete der letzteren exakt experimentell festzustellen, was durch jenes Ähnlichkeitsgesetz in einfacher Weise ermöglicht wird.

Damit wäre eine Frage, welche bis jetzt durch Angabe von Schwellenwerten, Fällungswerten u. dgl. in sehr roher Weise (recht) beantwortet wird, in exakter Weise gelöst.

Nun müssen wir noch auf ein anscheinend recht merkwürdiges Ergebnis der Paine'schen Messungen eingehen: dass nämlich nach dem Zusetzen des Elektrolytes eine gewisse, ziemlich beträchtliche „Inkubationszeit" verstreicht, während welcher gar keine sichtbare Wirkung (koagulierende Fällung) stattfindet, bis dann plötzlich starke Koagulation einsetzt und später allmählich abnehmend verläuft. Die betreffende Kurve (Fig.) erinnert an gewisse autokatalytische Vorgänge und tatsächlich haben Freundlich und seine Mitarbeiter ~~Zsigmondy u. A.?~~ in dem Koagulationsprozess ein Analogon zur Autokatalyse erblickt, worauf wir weiterhin noch zu sprechen kommen.

Der von uns angenommene Mechanismus hat mit Autokatalyse gar nichts zu tun und auf den ersten Blick ist die Existenz der Inkubationszeit mit unseren Formeln nicht zu vereinbaren

$$\frac{d}{d(v_0 t)}\left(\frac{\varepsilon v_k}{v_0}\right) = \sum A_{ik}\left(\frac{\varepsilon v_i}{v_0}\right)\left(\frac{\varepsilon v_k}{v_0}\right)$$

sofern man sich auf Betrachtung des in grösserer Entfernung vom Gleichgewichtszustand vorsichgehenden irreversiblen Koagulationsvorgangs beschränkt.

Es erscheint mir nun wichtig zu bemerken, dass das Ähnlichkeitsgesetz weit allgemeiner ist als die spezielle Gestalt der Formeln ( )( ). Auch wenn die Teilchen eine andere als Kugelgestalt hätten, müsste die Ähnlichkeit in Bezug auf beide Variablen ε, und v_0 bestehen, wie man am besten direkt aus den Differentialgleichungen S. 9 ersieht. Die allgemeine Gestalt derselben ist in unserem Falle

$$\frac{dv_k}{dt} = \varepsilon \sum A_{ik} v_i v_k - \varepsilon \sum B_{ik} v_i v_k$$

wobei die Koeffizienten A_{il} B_{ik} irgendwelche Funktionen der Grösse, Gestalt und der Indizes $i\,l\,k$ sein mögen. Führt man die neuen Variablen $\varepsilon v_0 t = \vartheta$, $\frac{v_k}{v_0} = n_0$, u. s. w. ein, so erhalten dieselben die Gestalt:

$$\frac{dn_k}{d\vartheta} = \sum A_{il}\, n_i n_l - \sum B_{ik}\, n_i n_k$$

welche von v_0, ε unabhängig ist, also die Reduzierbarkeit der (bei verschiedenen Konzentrationen des Kolloids oder des Koagulators beobachteten) Koagulationskurven auf ein und dasselbe Kurvensystem behauptet ausdrückt — welches übrigens natürlich von unserem System ( ) sonst merklich verschieden sein könnte.

Die Ähnlichkeit der bei bestimmtem Elektrolytgehalt, aber verschiedenen Kolloidkonzentrationen entstehenden Kurven würde selbst dann noch bestehen bleiben, wenn der Wirksamkeitsfaktor ε selber eine Funktion der Indizes $i\,l$ wäre, d. h. wenn beispielsweise grössere, aus vielen Teilchen bestehende Aggregate ein verhältnismässig grösseres Koagulierungsvermögen hätten als die Einzelteilchen.*) Die Möglichkeit eines solchen Verhaltens ist nicht ganz von der Hand zu weisen (insbesondere falls es sich um Zustände handelt, welche vom Bereich der raschen Koagulation weit entfernt sind); im Bereich der reversiblen Koagulationserscheinungen (z. B. von Odén's Schwefelsole) sind solche Erscheinungen sicher festgestellt, doch gehen diese Erscheinungen selbstverständlich weit über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, aber vielleicht könnten sie auch hier eine Rolle spielen.

*) Dieselbe Bemerkungen findet im früher besprochenen Falle der raschen Koagulation Anwendung, falls der Wirkungs-Radius R der als annähernd giltig angenommenen Beziehung $D_{ik} R_{ik} = 2DR$ nicht Genüge leistet.

In dieser Weise liessen sich vielleicht gewisse von Wegner (Koll. Z. 8, 227, 1911) und Galecki (loc. cit.) an inhomogenen Kolloiden gemachte Beobachtungen erklären, wonach sich kleinen Teilchen lieber an grösseren anlagern als an gleichgrosse. Inwiefern aber diese Behauptung einem allgemeinen Gesetze entspricht, wäre wohl übrigens noch mittels eingehender Prüfung der Inhomogenitätsgrade festzustellen, da ja die Art des Vorgangs in einer Mischung zweier Teilchenarten offenbar in hohem Grad von den Teilchen der beiden Komponenten abhängen muss.

→ Dabei wäre jedoch der Verlauf der Koagulation für verschiedene Elektrolytmengen (und wahrscheinlich auch für verschiedene Elektrolyte ein unähnlicher verschiedener.

Betrachten wir aber den Mechanismus der Paine'schen „kalten" Methode genauer, welche auf Abschwächung des Koagulierens durch Umrühren beruht, und versuchen wir den Einfluss der Bewegung des Rührens abzuschätzen. Nehmen wir an, die Lösung sei in „lamellarer" Strömung parallel der X Axe, entlang der YZ Ebene begriffen. Dann müssten infolge der gegenseitigen Verschiebung der Flüssigkeitsschichten Zusammenstösse zwischen den suspendierten Teilchen entstehen, auch wenn dieselben keine Brown'schen Bewegungen ausführen würden. Die Grössenordnung der Anzahl Zusammenstösse, welche derart ein Teilchen seitens der übrigen erfährt, berechnet man einfach, indem man sich dasselbe im Koordinatenanfang unbeweglich denkt, mit einer dem Durchmesser R gleichen Wirkungssphäre versehen, und indem man sich die übrigen Teilchenmittelpunkte mit Relativgeschwindigkeiten verschoben denkt, welche dem Abstand z der betreffenden Schichte proportional sind. Beträgt das Geschwindigkeitsgefälle $\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)$, so ist $z\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)$ die Geschwindigkeit der in der Höhe z befindlichen betreffenden Schichte, von welcher der Teil $2\,dz\sqrt{R^2-z^2}$ in den Bereich der Wirkungssphäre gehört; die Anzahl der pro Zeiteinheit die Wirkungssphäre durchsetzenden Teilchen wird also gegeben durch:

$$n = 4\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)\nu\int_0^R z\sqrt{R^2-z^2}\,dz = 4\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)R^3\int_0^{\frac{\pi}{2}}\cos^2\varphi\sin\varphi\,d\varphi = \frac{4}{3}R^3\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)\nu$$

Die Grössenordnung der relativen Wirkung der Bewegung, im Verhältnis zum koagulierenden Einfluss der Brown'schen Bewegung ( ) ist also bestimmt durch den Ausdruck:

$$\beta = \frac{1}{6\pi}\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)\frac{R^2}{D} = \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)\frac{4r^3\mu}{\frac{H\theta}{N}}$$

Offenbar hängt also die koagulierende Wirkung des Umrührens in erster Linie von der Teilchengrösse ab. Nehmen wir z. B. für Zsigmondy's Experimente ($r = 2{\cdot}4\cdot10^{-6}$) ein Geschwindigkeitsgefälle $\frac{\partial u}{\partial z} = 1$ an, so würde sich β von der Grössenordnung 10^{-5} ergeben, aber schon für $r = 10^{-4}$ würde $\beta = 1$ folgen. Man kann also wohl kurz sagen: mässiges Umrühren ist ohne jeden Einfluss auf die Koagulation der ultramikroskopischen Teilchen (Amikronen und Submikronen), aber es vergrössert in ausserordentlichem Maße die Koagulationsgeschwindigkeit der mikroskopischen Teilchen. Letztere werden durch Schütteln oder Umrühren sehr rasch gefällt, während die Submikronen in Lösung bleiben.

Die von Paine beobachtete Inkubationszeit wäre also als Zeitdauer anzusehen, welche verstreichen muss, bevor sich Teilchen von einem gewissen mikroskopischen Grössengrad in merklicher Anzahl bilden.*)

Um sich eine (wenn auch rohe) Vorstellung vom quantitativen Verhalten zu bilden, nehmen wir an, das Umrühren bewirke Fällung aller Teilchen welche aus mehr als k Primärteilchen bestehen, wobei k eine grosse Zahl ist. Die Menge der in Lösung bleibenden Substanz würde also gemäss unseren Formeln ( ) proportional sein dem Ausdrucke:

$$y = \nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3 + \ldots (k-1)\nu_{k-1} + k\nu_k =$$

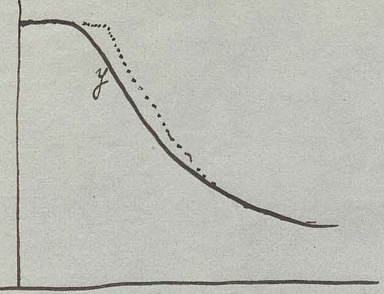
$$= 1 - \left(\frac{t}{t+T}\right)^k\left[1 + \frac{kt}{t+T}\right]$$

welcher für grosse Werte der Zahl k unter den Verhältnissen übergeht in: $\lim y = 1 - \left(1 + \frac{1}{x}\right)e^{-\frac{1}{x}}$

wenn die Grösse $\frac{t}{kT}$ mit x bezeichnet wird. Diese Curve für y hat in der Tat einen etwas ähnlichen Verlauf wie die von Paine gezeichneten (welche in der Fig. punktiert erscheint), wenn auch die scharfe Ecke etwas abgerundet erscheint und durch einen der Abszisse $x = \frac{1}{3}$ entsprechenden Wendepunkt ersetzt ist.

(Fig)

*) Auch Paine äussert etwas ähnliche Vermutungen in weniger bestimmter Form.



An eine quantitative Übereinstimmung in allen Einzelheiten ist natürlich nicht zu denken, aber soviel kann man wohl sagen, dass die Existenz einer (bei einer derartigen Abschätzung) Inkubationsperiode und der allgemeine Charakter der Erscheinung durch unsere Theorie unserem Verständnis

im allgemeinen Umrissen erklärt erscheint.

VI [Vergleich mit Viskositätsmessungen]

Eine andere Methode [der Koagulationsmessungen, [welche namentlich von Freundlich und seinen Mitarbeitern benützt wird] nach welcher die meisten der anfangs erwähnten Experimentaluntersuchungen über Koagulationskinetik ausgeführt wurden, besteht in der Messung der Zunahme der Zähigkeit der koagulierenden Lösung. Anfänglich schien es, als ob die Resultate in gewisser Hinsicht zu ähnlichen Schlüssen führten wie jene der Arbeit Paines. Freundlich und Ishizaka (bestätigten nämlich) (für koagulierendes $Al(OH)_3$ Sol) (die Kurven welche die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Zeit ausdrücken, für verschiedene Elektrolytkonzentrationen bei gegebenem Kolloidgehalt affin waren (den zweiten Teil des Ähnlichkeitsgesetzes indem), in der Art wie dies auch unsere (vereinfachte) Theorie erwarten lässt. Durch die schöne, wohl viel ausführlicheren (denselben Gegenstand) Untersuchungen von J. Gann ist diese Behauptung etwas eingeschränkt worden indem (die Ähnlichkeit sich auf die einwertigen schwach koagulierenden Elektrolyte beschränkt, während die mehrwertigen Elektrolyte individuelle Unterschiede aufweisen, welche wohl mit deren starker Adsorbierbarkeit (vielleicht auf einer Abhängigkeit des Wirkungskoeffs. von der Teilchengrösse beruhen (vgl. p. 13) zusammenhängen.

Was nun aber noch wichtiger ist, der erste Teil des Ähnlichkeitsgesetzes erweist sich zufolge Gann's Messungen überhaupt unzutreffend, da Gann [Inst. I p. 85–89 und 108–114] indem keinerlei Ähnlichkeit der (Kolloidgehält bei verschiedenen erhaltenen) Kurven findet. Fortschreitende verschiebt sich der Wendepunkt jener Kurven mit zunehmender Kolloidkonzentration immer mehr gegen den Anfangspunkt zu und wird bei stärkeren Konzentrationen ganz unmerklich. Es gelingt auch nicht jene Kolloid- Kurven durch eine einheitliche empirische Formel darzustellen. Während Ishizaka und Freundlich Gleichungen der Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = kt(1+bx)(1-x)^2$$

oder $\frac{dx}{dt} = k't(1+b'x)(1-x)$

benützten, fanden Gann und Freundlich, dass dieselben für einen grösseren Bereich der Zähigkeitsänderung unzureichend sind, und verwendeten eine (einem autokatalytischen Verlauf entsprechende) Gleichung erster Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1+b_1x)(1-x)$$

(für den Anfangsverlauf einer jeden Koagulationskurve, von cca 10 bis 60 Prozent Zähigkeitsänderung (mit Ausschluss des ersten Stadiums!)

und (oberhalb 60 Prozent) eine andere Gleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(1+b_2x)(1-x)^2$$

beziehungsweise bei höheren Konzentrationen die einfache Reaktions-Gleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k''(1-x)^2.$$

Dabei treten aber selbst in diesen betreffenden beschränkten Anwendungsgebieten fast für jede Kurve (bis über 20 % betragende) (beiderseitige) Schwankungen der Konstanten k auf. Dieselbe scheint sonst wenig von der (abhängigen) Konzentration, (auf verschiedene Konzentrationen bezüglich) aber eine formelmässige Zusammenfassung des ganzen Materials wird gar nicht versucht.

Auf die Frage nach der formelmässigen Darstellung jener Curven werden wir noch zurückkommen; vor Allem aber müssen wir uns klar werden:

Warum versagt hier das Ähnlichkeitsgesetz bei Veränderung der Kolloid-Konzentration?

Die Antwort ist gemäss dem im ( ) Abschnitt Gesagten sehr naheliegend: weil die Viskosität*) kein direkter Maßstab für den Koagulationsprozess ist.

Würde die Zähigkeit einer Suspension (von grossen Teilchen) proportional mit der Anzahl derselben zunehmen, so wäre die relative Viskositätsänderung ξ, bezogen auf den Anfangs- und Endzustand der Koagulation als Endpunkte, $\left[\frac{\mu-\mu_0}{\mu_\infty-\mu_0}\right]=x$ (für verschieden konzentrierte Lösungen brauchbar, zwar nicht als rationelles Maß, aber doch als eindeutiges Kennzeichen des augenblicklichen Koagulationszustands).

Nun gilt aber die Proportionalität der Zähigkeitsänderung mit dem Gehalt nur für sehr verdünnte Lösungen und ist bei grösseren Konzentrationen ein rascherer Anstieg derselben außer Zweifel.*) Es folgt dies sowohl aus theoretischen Betrachtungen, falls Einstein's Näherungsrechnung auf die höheren Glieder der Entwicklung ausgedehnt wird, wie auch direkt aus experimentellen Arbeiten verschiedener Forscher.

[*) Siehe M. Smoluchowski Kolloid-Zeitschr.

So findet man auch aus den von Gann angegebenen relativen Viskositätswerten $\frac{\mu}{\mu_0}$ der koagulierten Lösungen, dass das Verhältnis der Viskositätszunahme $\frac{\mu-\mu_0}{\mu_0}$ zum Gehalt g (zunehmend steigt. (die Zahlen der dritten Reihe bessere Tabelle)

g	$\frac{\mu}{\mu_0}$	$\frac{\mu-\mu_0}{\mu_0 g}$	
1·1	1·000	~~2·60~~	0·236
1·5	1·260	~~0·88~~	0·286
2·0	1·429	~~0·575~~	0·287
2·5	1·575	~~0·558~~	0·335
3·0	1·837	~~0·587~~	0·392
	2·175		
4·0	2·897		0·474

Während also bei genügend verdünnten Suspensionen starrer kugelförmiger Teilchen die Einstein'sche Formel

$$\mu=\mu_0\left[1+\frac{5}{2}\varphi\right]$$

gelten sollte, welche die Viskosität μ als Funktion des Volums φ ausdrückt, welches die in 1 cm³ der Lösung befindlichen Teilchen einnehmen, kommen bei grösseren φ Werten die höheren Potenzen von φ, welche in jener Formel noch hinzuzufügen sind, sehr wesentlich in Betracht. Es ist also die relative Zähigkeitszunahme $\frac{\mu-\mu_0}{\mu_0}$ eine vorderhand unbekannte Funktion $F(\varphi)$ des „wirksamen Volums" φ. Dass während der Koagulation überhaupt eine Zähigkeitszunahme stattfindet, rührt offenbar davon her, dass Teilchenaggregate ein grösseres Volum einnehmen als die Teilchensubstanz selbst, dass also das φ-Volum sich fortwährend vergrössert, in dem Masse wie einfache Teilchen verschwinden und vielfache Teilchen auftreten. In den Augenblicken, wo für zwei Lösungen die Verhältnisse der Teilchenzahlen $\frac{\nu_2}{\nu_1}, \frac{\nu_3}{\nu_1}, \ldots \frac{\nu_k}{\nu_1}$ gleich sind, müssen also ihre wirksamen Volumina φ im Verhältnis des Substanzgehaltes, also auch der anfänglichen Teilchenzahlen ν_0 stehen. Da andererseits jene Verhältnisse $\frac{\nu_2}{\nu_1}$ u. s. w. gemäss den Formeln ( ) gewisse Funktionen der Zeit und der Konzentration $T=\left(\frac{3}{4}\frac{\mu}{HQ}\frac{1}{\varepsilon\nu_0}\right)$ sind, folgt dass die Viskosität, als Funktion der Zeit und der Anfangskonzentration gegeben sein wird durch einen Ausdruck von der Form

$$\mu=F\left[\nu_0\,\Phi(\nu_0 t)\right]$$

Es müssen also sämmtliche Viskositätskurven zusammenfallen, wenn man die Viskosität ausdrückt als Funktion des Produktes aus der ursprünglichen Teilchenzahl und

$$\Phi = 0.131 + 0.869\left(\frac{\vartheta}{\vartheta + 3.94}\right)^3$$

$\Phi =$

dem „wirksamen Volumis" Φ (auf ein Teilchen entfallenden / das auf ein Teilchen reduzierte Volum Φ ist); Kurve ist eine Funktion des Produktes aus der Zeit und der augenblicklichen Wert des ursprünglichen Teilchenzahl ν_0, welches wir kurz als „reduzierte Zeit" ϑ bezeichnen wollen.

Ein systematisches Versuchsmaterial sollte die empirische Ermittlung jener unbekannten Funktionen F und Φ ermöglichen, und dies habe ich an den von Gann angegebenen Tabellen p. 85–88 auszuführen versucht, indem ich die Funktion annähernd in der Form

$F(x) = \mu_0 [1 + \alpha x + \beta x^2]$ als Funktion der relativen Werte des (welches β dem Schalt χ proportional ist) gesamten wirksamen Endvolum ν_0 Φ(ν_0 t_∞) annahm und dieselbe für den Koagulationsendzustand mittels der für die zwei Schalte 11 g und 4 g angegebenen Endwerte μ_∞ berechnete.

Es ergab sich: α = 0·146; β = 0·082. Diese Berechnungsart wäre ganz gerechtfertigt, wenn die betreffenden μ_∞ Werte wirklich vollständigen Koagulation entsprochen hätten; nun aber ist zu bedenken, dass man beim Schalt 11 g fast viermal so lange zu warten hat, als beim Schalt 4 g, damit entsprechende Koagulationszustände erreicht werden. Der Vergleich der provisorischen Kurven für x als Funktion von ϑ zeigt, dass somit beim Schalt 11 zur Zeit 90 Minuten noch nicht der Endwert vom 1, sondern erst 0·893 desselben erreicht waren. Führt man eine dem entsprechende Korrektur in die Berechnung ein, so ergibt sich die Funktion F in der Form

$F = \mu = \mu_0 [1 + 0{\cdot}198\, x + 0{\cdot}069\, x^2]$

Auf Grund dieser Formel habe ich in den von Gann angegebenen Tabellen für jeden Wert das zugehörige x bestimmt und die $\frac{x}{\chi}$ (= welche somit relative Werte des Φ bilden) die durch den Schalt χ dividierten Zahlen x) mit den zugehörigen Werten der reduzierten Zeiten ϑ zusammengestellt in den nachstehenden Tabellen wiedergegeben.

Wir sehen, dass also trotz der enormen Verschiedenheiten in den für verschiedenen Konzentrationen geltenden Zähigkeitskurven für alle sehr nahezu dieselbe Abhängigkeit zwischen dem reduzierten Volum Φ und der reduzierten Zeit ϑ besteht.

Nur die auf den Schalt χ = 2 bezügliche Versuchsreihe fällt aus dem regelmäßigen Bild erheblich heraus, was wohl einem zufälligen störenden Umstand (Fehlerquelle) zuzuschreiben sein dürfte. Die graphische Darstellung der auf die χ Werte 11, 1·5, 2·5, 3, 4 bezüglichen Φ ϑ Werte führt uns den Grad der Ähnlichkeit noch besser vor Augen. [Fig.] eingezeichnet. Als angenäherter empirischer Ausdruck jener Abhängigkeit ist in dieselbe auch die Kurve

$Φ = 0{\cdot}131 + 0{\cdot}869 \left(\frac{ϑ}{ϑ + 5{\cdot}5}\right)^2$

Mit Aufwand größerer Rechenarbeit ließen sich die Koeffizienten in den beiden obigen empirischen Formeln genauer und passender bestimmen, so dass die noch bestehenden Abweichungen verringert würden, aber auch in der obigen Form dürfte diese Zusammenstellung genügen, um die Existenz des theoretischen Ähnlichkeitsgesetzes zu erweisen klarzulegen, welche in den direkten Viskositätskurven zur Unkenntlichkeit verhüllt war.

Als Detail welches in der graphischen Darstellung nicht zur Geltung kommt sei noch bemerkt, dass der gemeinsame reduzierte Kurve (Φ =) an einen Wendepunkt besitzt und zwar für den Wert ϑ = 3·84 in ersten Augenblick horizontal verläuft, dann rasch ansteigt.

Sie erinnert also wirklich an autokatalytische Reaktionskurven und es scheint das die Ansicht zu stützen, dass der Mechanismus der Koagulation in neuerer Zeit so häufig geäußerte aufgestellte tatsächlich autokatalytischer Natur ist.

Ganz scheint ~~[illegible]~~ diesbezüglich auch nicht ganz frei von Bedenken zu sein.

*) Abgesehen davon, dass bei ungezeigt verschiedene Metalle oder ~~[illegible]~~ ganz verschiedene Valenzwerte ergeben, ~~wie dies namentlich von Ganz~~ (speziell bei der Messung komplexer K(OH), [illegible]) ~~deutlich erwiesen wurde~~ Es ist das ein sehr ~~bedenklicher Umstand~~ was eine rationelle Deutung jener Resultate sehr erschwert.

Nur zu dem Zwecke, um die ~~Fehlerhaftigkeit~~ Haltlosigkeit eines solchen (in der bezüglichen Litteratur oft anzutreffenden) Schlusses zu ~~zeigen~~ beweisen, wollen wir zeigen, dass man auch aus unseren Formeln ( ), welche nichts mit Antikatalyse zu tun haben, ähnliche Beziehungen ableiten kann. Haben wir es mit einem Aggregat kugelförmiger Teilchen zu tun, so ist selbst bei der dichtesten Anordnung das „wirksame" Volum desselben in einem bestimmten Verhältnis ($\frac{3\sqrt{2}}{\pi}$ mal) grösser als das eigentliche Substanzvolum, und zwar besteht das Zusatzvolumen aus lauter kongruenten Raumteilen von gewisser, durch vier konkave Kugelflächen und vier Ebenen begrenzter Gestalt, wie solche beim Zusammentritt von je vier einander berührenden Kugeln entstehen. Bezeichnen wir also ~~die Grösse~~ dieses Volums mit δ das Volum einer Kugel mit ω, so kann als ~~ist das~~ Volum eines Aggregates von vier Kugeln die Grösse $4\omega+\delta$ angesehen werden, als Volum von 5 Kugeln: $5\omega+2\delta$; 6 Kugeln $6\omega+3\delta$ u.s.w. indem ~~bei~~ jedesmal Hinzutritt einer neuen Kugel ein Zuwachs $\omega+\delta$ in Rechnung zu stellen ist.

Das gesammte wirksame Volum des Kolloids in einer kolloiden Lösung, welche die Teilchenzahlen $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \dots$ enthält, wäre demnach, mit Benützung von ( )( ):

~~[illegible]~~

$$x = (\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3)\omega + \nu_4(4\omega+\delta) + \nu_5(5\omega+2\delta) + \nu_6(6\omega+3\delta) + \dots$$

$$= \omega \sum k\nu_k + \delta \sum k\nu_{k+3} = \omega\nu_0 + \delta\nu_0\left(\frac{t}{t+T}\right)^3$$

und das wirksame Volum pro Teilchen entfallend:

$$\Phi = \omega + \delta\left(\frac{t}{t+T}\right)^3$$

Man würde somit theoretisch genau dieselbe Formel finden, wie jene welche ~~die~~ wir als angenäherten empirischen Ausdruck der Messungen Gann's ableiteten.

Trotz dieser Übereinstimmung möchte ich dieser Formel keinen grösseren Wert beilegen, da einerseits die ~~Beobachtungen~~ empirischen Grundlagen, namentlich für das Gebiet kleiner t, ~~zu~~ unzureichend sind, andererseits die theoretische ~~Grundlage~~ Voraussetzung unserer Betrachtung, die Kugelgestalt der Teilchen und deren Zusammenballen zu dichten Aggregaten, sich auf derlei so lyophile Kolloide wie Aluminiumhydroxyd gewiss nicht anwenden lässt.

Der prozentuell verhältnismässig so bedeutende Einfluss*) des Gehaltes (in der unkoagulierten Lösung) auf die Zähigkeit beweist, dass schon das wirksame Volum der Einzelteilchen ca. 50 mal grösser war als das Eigenvolum der suspendierten Substanz, und der Wert des Verhältnisses $\frac{\delta}{\omega}$ zeigt, dass auch der Volumzuwachs während der Aggregation der Teilchen weit grösser ist als der obigen Kugeltheorie entspricht.

Man kann sich das erklären, wenn man die Existenz von starren Wasserhüllen um die Teilchen annimmt, oder was mir weit plausibler scheint, wenn man annimmt die Teilchen setzen sich aus Kristallnadeln etwa nach Art von Schneeflocken zusammen.

Jedenfalls sehen wir, dass die Existenz des Wendepunktes in der realisierten Zähigkeitskurve an sich noch durchaus keinen Beweis für einen autokatalytischen Mechanismus der Koagulation bildet und dass sich die systematischen Messungen von J. Gann vom Standpunkt unserer Theorie ganz ungezwungen verstehen lassen.

*) Das Glied $0{\cdot}197\,\Phi$ der Formel ( ) entspricht dem Glied $\frac{5}{2}\varphi$ der Formel Einsteins, also beträgt das „wirksame" Volum $\varphi = 0{\cdot}0792\,\Phi$; bei der Lösung, welche 1·7 gr. $Al_2(OH)_6$ im Liter enthielt, war somit $\varphi = 0{\cdot}012$, während das wirkliche Volum beträgt $\varphi = 0{\cdot}000$; das dient aber nur zur allgemeinen Orientation, denn ~~[illegible]~~ eine exaktere Interpretation ist wegen der früher erwähnten Divergenzen zwischen den nach verschiedenen Methoden ausgeführten Viskositätsmessungen nicht möglich.

Ganz scheint diesbezüglich auch nicht ganz frei von Bedenken zu sein.

*) Abgesehen davon, dass letzt erzeugte verschiedene Metts oder ganz verschiedene Viskositätswerte ergeben, (speziell bei der stark koagulierenden Al(OH)3 Sol) Es ist das ein sehr bedenklicher Umstand was eine rationelle Deutung jener Resultate sehr erschwert.

(19)

[illegible]

$$x = (\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3)\,\omega + \nu_4(4\omega+6) + \nu_5(5\omega+16) + \nu_6(6\omega+36) + \cdots$$

$$= \omega \sum k\,\nu_k + 6 \sum k\,\nu_{k+3} = \omega\nu_1 + 6\,\nu_1 \left(\frac{t}{c+t}\right)^3$$

[illegible]:

$$\Phi = \omega + 6\left(\frac{t}{c+T}\right)^3$$

[illegible]

*) [illegible] $\varphi = 0{\cdot}0792\,\Phi$ [illegible] $\varphi = 0{\cdot}012$ [illegible] $\varphi = 0{\cdot}080$ [illegible]

[illegible]

~~[illegible]~~ Was aber die Viskositätsmethode im Allgemeinen anbelangt, ist wohl ersichtlich, dass die theoretische Interpretation des rohen Beobachtungsmaterials viel Vorsicht erfordert und dass eine direkte mathematische Formulierung desselben wohl empirische Interpolationsformeln liefert, aber wenig Aufschluss über den eigentlichen Mechanismus der Koagulationskinetik geben kann. Rationelle Koagulationsformeln sind in dieser Weise nicht ~~[illegible]~~ abzuleiten. Trotzdem scheint mir diese (im übrigen so bequeme und vielfach anwendbare) Methode sehr geeignet, wenn es sich um quantitative Untersuchung der Wirksamkeit verschiedener Elektrolytkonzentrationen handelt. (Erwarten wird die betreffenden Kurven als ähnlich voraus) Das Ähnlichkeitsprinzip ermöglicht eine Bestimmung der Wirksamkeitswerte ε durch direkte Vergleichung der betreffenden Zeitparameter ~~Viskositäts~~ Kurven. In etwas anderer Weise haben dies bereits Gann und Freundlich in jüngster Arbeit getan, indem sie die (so gefundene) Konstante k_1 der empirischen Formel ( ) als Geschwindigkeitskonstante auffassen und die Beziehung (stark vom Elektrolytgehalt abhängig) zwischen den k_1 Werten und der Elektrolytkonzentration schliesslich durch (zweikonstantige) Formeln von der Gestalt $k_1 = \varkappa c^p$ (mit Exponenten p von 2 bis 8) ausdrücken.

~~[illegible]~~ Das würde ~~[illegible]~~ ~~darauf hinauskommen, dass für den Wirksamkeitsexponenten ε eine derartige Beziehung anzunehmen wäre~~

Es erscheint uns aber zweckmäßiger, die Vergleichung (der Koagulationsprozesse) direkt an den betreffenden Koagulationskurven auszuführen, da sonst die Verwendung der nicht ~~[illegible]~~ mangelhaft stimmenden empirischen Formel Fehler bewirken und manche Einzelheiten verwischen kann, abgesehen davon (und ebenso) dass das direkte Verfahren viel einfacher ist.

So findet man durch direkte Vergleichung der Tabellen Kurven, welche den ~~[illegible]~~ KCl (als Koagulator-Konzentrationen) entsprechen, dass die Ähnlichkeit recht exakt besteht und ~~[illegible]~~ zwar dass die relativen Werte der Koagulationszeiten für 60, 70, 80, 100 Millimol KCl-Gehalt im Verhältnis stehen von ~~[illegible]~~

$$T_{100} : T_{80} : T_{70} : T_{60} = 1 : 2.75 : 5.92 : 12.7$$

was mit den von Gann und Freundlich angegebenen Verhältniszahlen angenähert übereinstimmt.
Dies scheint allgemein für die einwertigen anorganischen Ionen zu gelten (die auf 5 und 8 Millimol).

Ziehen wir aber beispielsweise (K-Salicylat bezüglichen Zahlenreihen, so finden wir ~~für die~~ nachstehende Zeiten t_5 t_8 für die zugehörigen Viskositätswerte μ

μ	52.4	52.5	52.9	53.8	55.0	57.7	62.0	65.7	67.4	68.7	70.1
t_5	0	12.5	30	56	78	107	135	168	186	206	240
t_8	0	2	5	10	15	22	30	40	50	60	75
t_5/t_8		6.3	6.0	5.6	5.2	4.9	4.5	4.2	3.7	3.5	3.0

Wir sehen also, dass (in diesem Falle) das Verhältnis der ~~zugehörigen~~ (zu einer gewissen Viskositätsvermehrung in den beiden Lösungen erforderlichen) Zeiten ~~[illegible]~~ stetig abnimmt; es besteht streng genommen überhaupt keine Ähnlichkeit und die Vergleichung der Geschwindigkeitswerte oder Wirksamkeitskoeffizienten für die beiden Konzentrationen hat da keinen rechten Sinn, weil eben die Prozesse anders verlaufen. Noch auffälliger sind die Anomalien in den meisten Fällen, wo ~~bei Verwendung~~ mehrwertige Ionen zur Verwendung kommen, indem hierbei die ~~[illegible]~~ schliesslich sich einstellenden Endwerte der Zähigkeit bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen sehr verschieden sind, und Gann & Freundlich erblicken darin gewiss ~~[illegible]~~ mit Recht einen Zusammenhang mit der starken Adsorbierbarkeit jener Ionen. ~~[illegible]~~ ~~Vielleicht könnte man mittels~~ Ein eingehendes Spezialstudium eines derartigen Falles, unter angeglichener Variation der Kolloid- und Elektrolytkonzentration, könnte vielleicht auch ~~[illegible]~~ zu einem Verständnis dieser komplizierteren Erscheinungen vom Standpunkt unserer Theorie führen ~~[illegible]~~.

Vergleich mit chemischer Kinetik.

Es ist naheliegend unsere Koagulationstheorie mit den Erscheinungen der chemischen Kinetik in Parallele zu bringen um zu sehen, ob sich nicht der Mechanismus der letzteren von diesem Standpunkt aus unserem Verständnis näher bringen lässt.

Vor Allem ist natürlich der grundlegende Unterschied zu konstatieren, dass die chemische Bindung nur eine geringe Zahl von Atomen oder Atomgruppen, nach den Grundsätzen der Wertigkeit zu je einem Molekül vereinigt, während die Koagulation sukzessive immer grössere (ohne Grenzen wachsende) Komplexe bildet. Wollten wir also beispielsweise eine Analogie mit einer bimolekularen Reaktion aufstellen, so müssten wir auf den im Abschnitt behandelten Idealfall zurückgreifen, bei welchem nur die Bildung von Doppelteilchen aus einfachen berücksichtigt, aber letztere sodann von der weiteren Mitwirkung ausgeschlossen werden. Ein solcher Prozess würde der Reaktionsgleichung genügen:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{1+\frac{t}{T}} = \frac{\nu_0}{1+8\pi D R \nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1+}$$

Also wäre die Dauer der Koagulationszeit T als der Zeitraum definiert, innerhalb dessen die Zahl der Einzelteilchen auf die Hälfte herabsinkt, und falls man der Wirkungssphäre gleich dem Teilchendurchmesser setzt, wäre

$$T = \frac{1}{8\pi D R \nu_0} = \frac{\mu}{\frac{4}{3}\frac{H\Theta}{N}\nu_0} = \frac{3N}{4H\Theta}\frac{\mu}{\nu_0}$$

Es würde also bereits bei einer Teilchenzahl $\nu_0 = \frac{1}{3}10^{-12}N$, also für $\frac{1}{3}10^{-9}$ normale wässerige Lösungen die Umwandlungszeit T nur eine Sekunde betragen. Die meist studierten Prozesse der (1 [illegible]) chemischen Kinetik verlaufen also in Zeiträumen von ganz anderer Grössenordnung (wenigstens millionen bis billionen mal grösser) als die entsprechenden Koagulationserscheinungen. Formell könnte man dem Rechnung tragen, indem man einen äusserst kleinen Wirksamkeitskoeffizienten ε einführt, so dass auf viele Millionen Zusammenstösse zweier Atome nur ein wirksamer entfallen würde.

Doch haben wir durch diese Überlegung wenig an Einsicht in den Mechanismus des Vorganges gewonnen. Während bei der raschen Koagulation die Geschwindigkeit des Vorganges ausschliesslich durch die Diffusionsbewegungen bestimmt wird (und eben jeder Zusammenstoss wirksam ist), kommt bei echt chemischen Reaktionen offenbar in erster Linie die Hemmung des Vorganges infolge einer unbekannten beim Zusammenstoss selber wirksamen Ursache in Betracht. Der Koeffizient ε müsste dabei mit steigender Temperatur bedeutend zunehmen, da die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen für 10° Temperaturerhöhung meist auf das 2–2·5 fache steigt, während die Veränderlichkeit des ν in obiger Formel eine Zunahme um ca. 20% bewirken würde.

Dieselben entsprechen in Bezug auf die Abhängigkeit vom Teilchengehalt der (bimolekularen) Reaktionsgleichung.

VII. Die „rasche" Koagulation und die chemische Reaktionsprozesse bilden zwei entgegengesetzte Extremfälle. Erstere ist ein reines Diffusionsphänomen, bei letzterer bewirkt eine noch unbekannte (mit der Wertigkeit zusammenhängende) Ursache, dass nur ein minimaler Teil der Molekularstöße zu chemischer Vereinigung führt.

Bekanntlich hat sich Boltzmann in seiner Dissoziationstheorie durch Betrachtung der Gleichgewichtszustände ~~[illegible]~~ zu der Annahme gezwungen gesehen, dass ~~die Anziehung~~ der Bereich chemischer Anziehung auf einen „empfindlichen" Bereich beschränkt ist, ~~und nicht gleichmässig um die~~ da sonst, im Falle sphärischer Symmetrie derselben, die Atome eben in der andern Weise koagulieren oder dissoziieren müssten wie dies bei Kolloiden stattfindet. ~~Falls~~ Dass aber jene empfindlichen Bereiche nur einen so minimalen Teil der Oberfläche einnehmen sollten, ist wohl sehr unwahrscheinlich und eher ist anzunehmen, dass die Unwirksamkeit der meisten Zusammenstösse auf andern Ursachen (z.B. ~~der Notwendigkeit~~ der Energieübertragung beim Zusammenstoss an einen ~~abzugeben~~) beruht. Jedenfalls ~~[illegible]~~ dürften diese genügen nachzuweisen dass Koagulation und chemische Reaktion ~~[illegible]~~ zwei ~~(entgegengesetzte)~~ Extreme darstellen, zwischen denen es wohl Übergangsfälle geben wird, die aber in Bezug auf den inneren Mechanismus grosse, ganz wesentliche Unterschiede aufweisen.

Zusammenfassung

I. Die Gesetze der Koagulationskinetik lassen sich nicht ~~[illegible]~~ aus dem Studium einer einzigen indirekt durch Koagulation beeinflussten Grösse (Zähigkeit u. dergl.) ableiten, da es ein eindeutiges Koagulationsmass nicht gibt. Relativ einfache Gesetze sind nur für die zeitliche Veränderlichkeit der Anzahlen der Teilchen (Aggregate) ~~verschiedener~~ bestimmter ~~Grösse~~ Komplexitätsgrade zu erwarten.

II. ~~[illegible]~~ Als ~~einfachste und~~ provisorische plausibelste Grundlage einer mathematischen deduktiven Koagulationstheorie wird angenommen, dass nach Versetzung einer kolloiden Lösung mit einem Elektrolyten gewisse Anziehungssphären bereiche die Teilchen umgebend in Wirkung ~~kommen~~ treten, dass aber die Brown'sche Bewegung jedes ~~[illegible]~~ Teilchens ~~solche~~ unverändert vor sich geht, solange sich dasselbe ~~ausserhalb der~~ nicht im Anziehungsbereich eines andern befindet.

~~2.~~ Die Art und Grösse jener Anziehungsbereiche hängt in einer erst näher festzustellenden Weise ~~[illegible]~~ mit der Elektrolytkonzentration ~~[illegible]~~ und der dadurch bewirkten Abnahme der elektr. Doppelschichte zusammen.

III. Für den ~~[illegible]~~ Grenzfall „rascher Koagulation" welcher einer vollständigen Entladung der Doppelschichte, infolge ~~starken~~ relativ grossen Elektrolytzusatzes entspricht, kann man annehmen, dass ein jedes Teilchen, sobald ~~es~~ sein Mittelpunkt in den Anziehungsbereich eines andern tritt, mit demselben für immer vereinigt bleibt. Unter ~~Annahme~~ Voraussetzung kugelförmiger Anziehungsbereiche und gewisser zur Vereinfachung der Rechnung eingeführter Annahmen ~~[illegible]~~ lassen sich für die Anzahlen der Teilchen komplexer bestimmter Art, welche sich aus einem ursprünglich gleichförmigen Kolloid in der Zeit t gebildet haben, ~~einfache~~ Formeln ableiten, welche das einfachste (ein äusserst einfaches) Schema eines idealen Koagulationsverlaufs darstellen.

IV. Diese Formeln stehen mit provisorischen von Zsigmondy an koagulierenden Goldlösungen ausgeführten Teilchenzählungen in genügender Übereinstimmung; ~~aus denselben würde~~ es folgt aus ihnen ~~folgen~~, dass die Grössenordnung des Anziehungsbereiches in jenem Falle ungefähr dem Teilchendurchmesser entspricht.

V. Durch Einführung der Annahme, dass von den Teilchenzusammenstössen ~~[illegible]~~ nur ein gewisser konstanter Bruchteil ε zur Vereinigung führe, lässt sich obige Koagulationstheorie erweitern so dass sie ~~(auch fast~~ als einfachstes Schema der langsamen bei unvollständiger Entladung stattfindenden Koagulation dienen kann.

VI. Von diesem Standpunkt aus lassen sich sowohl die Messungen Paine's wie auch jene welche Gann bei Verwendung einwertiger anorganischer Koagulatoren ausgeführt ~~Freundlichs und [illegible]~~ dessen Mitarbeiter, ~~insbesondere Gann's~~, in ~~[illegible]~~ vollkommen befriedigender Weise interpretieren. Insbesondere erweist sich ~~[illegible]~~ das bisher auf die Abhängigkeit von der ~~[illegible]~~ Konzentration der Kolloide ~~und~~ des Koagulators bezüglichen Ähnlichkeitsgesetz als gültig. Bei Verwendung stark wirkender Koagulatoren (mehrwertiger und organischer stark adsorbierter Ionen) treten gewisse Anomalien auf, welche entweder auf einer Abhängigkeit des ε von der Teilchengrösse oder auf der Veränderung der Koagulatorkonzent. infolge Adsorption beruhen dürften.

Trübungsmessungen

Schliesslich muss noch eine (zur quantitativen Beobachtung des Koagulationsprozesses) (bisher noch wenig benützte) Methode erwähnt werden, welche im Verhältnis zu den soeben vorher besprochenen (zweifellos) grosse Vorteile bietet und gewiss noch viel Anwendung finden wird: die optische Methode.

Sind die Teilchen der Lösung von kleinerer Grössenordnung als die Lichtwellenlänge, so bewirken sie laut Rayleigh's Formel eine Schwächung des durchgehenden Lichtes nach Maßgabe eines Absorptionskoeffizienten:

$$h = \frac{32}{3}\,(24)\,\pi^3 \frac{V^2}{\lambda^4}\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)^2$$

und dieses abgebeugte Licht erscheint bei seitlicher Beobachtung als Tyndall-Effekt, so dass man entweder die Intensität des letzteren oder die Schwächung des primären Lichtes zum Gegenstand der Messung machen kann.

Wenden wir diese Formel auf Teilchen an, welche durch Koagulation von k Primärteilchen (vom Volum ω) entstanden sind, so ist das Volum*) eines Komplexteilchens $V = k\omega$ und der Absorptionskoeffizient einer kolloiden Lösung wird:

*) Hierbei kommt natürlich nur das wirkliche Substanzvolum in Betracht; und zwar wie einem Aggregat dessen Zwischendimensionen klein sind gegen [illegible]

$$h = 24 \frac{\pi^3 \omega^2}{\lambda^4}\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)^2 \sum k^2 \nu_k$$

Würden nun für die Koagulation unsere Formeln ( ) gelten, so würde daraus (mit Benützung der Formel

$$\sum k^2 x^{k-1} = \frac{1+x}{(1-x)^3}$$

folgen:

$$h = 24 \frac{\pi^3 \omega^2}{\lambda^4}\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)^2 \nu_0 \left(1 + \frac{2t}{T}\right)$$

so dass also der Absorptionskoeffizient proportional mit der Zeit zunehmen müsste.

Einige quantitative Messungsreihen über zunehmende Trübung einer koagulierenden Lösung sind von Lottermoser an Natriumwolfram